BERICHT

ÜBER DIE

ENTWICKELUNG

DER

CHEMISCHEN INDUSTRIE

WÄHREND

DES LETZTEN JAHRZEHENDS.

BERICHT

ÜBER DIE

ENTWICKELUNG

DER

CHEMISCHEN INDUSTRIE

WÄHREND

DES LETZTEN JAHRZEHENDS

IM

VEREIN MIT FREUNDEN UND FACHGENOSSEN

ERSTATTET VON

DR. A. W. HOFMANN,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Autorisirter Abdruck aus dem „Amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873.“
Band III. Abtheilung I.

ERSTE HÄLFTE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1875.

INHALT ZUR ERSTEN HÄLFTE.

Dritte Gruppe.

Chemische Industrie.

Erste Abtheilung.

Metalloïde.

Zweite Abtheilung.

Metalle.

Dritte Gruppe.

Chemische Industrie.

Im

Verein mit Freunden und Fachgenossen

von

Dr. A. W. Hofmann,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit einem Rückblick auf die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends.

ERSTE ABTHEILUNG:

Metalloide.

Die Elemente des Wassers.

Von

Dr. Alphons Oppenheim,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Sauerstoff.

Wie die Entwickelung des menschlichen Lebens, so ist die einer jeden chemischen Industrie an den Sauerstoff geknüpft. Direct oder indirect tritt derselbe in jede Fabrikationsthätigkeit ein, und mit gleicher Nothwendigkeit entlehnen ihn Leben und Technik der unerschöpflichen Quelle alles Daseins, der Atmosphäre. — Ferner hat keine Entdeckung eine grössere culturgeschichtliche Bedeutung, als die der materiellen Natur der Luft und jene andere, deren hundertjähriges Gedächtniss in das laufende Jahr fällt [1]), die Entdeckung ihres wesentlichsten Bestandtheils, des Sauerstoffgases. Ihnen verdankt auch die chemische Industrie ihre rationelle Grundlage und die Möglichkeit ihres Aufschwunges, und also sind Existenz sowohl wie Fortschritt der Technik an dasselbe Element gebunden. Was sind verglichen mit diesen unermesslichen Diensten die Vortheile, welche das reine Sauerstoffgas durch directe Anwendung der Industrie gebracht hat? Die Antwort auf diese Frage vorzubereiten ist die Aufgabe der folgenden Zeilen, und da bisher Ausstellungsberichte oder Lehrbücher dieselbe nicht zusammenhängend behandelt haben, dürfen wir auch zeitlich über die Grenzen dieses Berichtes hinausgehen.

Lavoisier, in ihrem ganzen Umfange die Bedeutung des Sauerstoffes zuerst erkennend, that auch für seine technische Verwendung den

[1]) „On the first of August 1774 I endeavoured to extract air from mercurius praecipitatus per se." Joseph Priestley, Experiments and observations on air. II, 106.

Für Scheele's 1777 veröffentlichte, vor oder um 1775 gemachte Entdeckung lässt sich bekanntlich das Datum nicht näher fixiren. Vergl. Kopp, Geschichte der Chemie III, 200 und 204.

ersten erfolgreichen Schritt. „Es ist selbstverständlich," schreibt er [1]), „dass die atmosphärische Luft nicht am geeignetsten ist, die Wirkung des Feuers zu erhöhen, dass, wenn man durch den Blasebalg einen Luftstrom auf glühende Kohlen leitet, drei (!) Theile schädlichen oder doch unnützen Gases auf einen Theil der nützlichen Luftart zugeführt werden, und dass daher, wenn man die letztere im reinen Zustande für die Verbrennung verwenden könnte, die Wirkung des Feuers bedeutend erhöht würde. Dieser Gedanke hat sich zweifelsohne sehr vielen Personen vor mir aufgedrängt, und ich höre selbst, dass der berühmte Berliner Chemiker Herr Achard schon Anwendungen davon gemacht hat [2]); aber es bleibt übrig, einen bequemen und wohlfeilen Apparat dafür zu construiren." Als solchen benutzte Lavoisier zuerst thierische Blasen, die mit Röhren und Hähnen versehen waren. „Ich machte nun," fuhr er fort, „mit einem Messer in ein grosses Stück Kohle ein Loch von 3 bis 4 Linien Tiefe und legte 6 Gran Platin hinein, entzündete die Kohle mit dem Löthrohr an der Emaillirlampe, öffnete den Hahn meines Apparats und blies die reine Lebensluft in die Höhlung. Die Kohle verbrannte sehr rasch mit Detonation, wie sie der schmelzende Salpeter hervorbringt, und mit blendender Helligkeit, und in wenigen Augenblicken war das Platin zu Körnern geschmolzen, die sich bald zu einer Kugel vereinigten. Die Schmelzung gelang gleichmässig, ob man das gewöhnliche Platin des Handels oder solches anwandte, dem vorher durch den Magneten die magnetischen Theile entzogen waren. Bis jetzt hat man bekanntlich das Platin niemals zu schmelzen vermocht." Lavoisier verbesserte nun seinen Apparat noch in demselben Jahre [3]) gemeinschaftlich mit Meusnier und erhielt so einen Gasometer, welcher aus zwei Kasten bestand, im kleinen Maassstabe sehr ähnlich den wohlbekannten Reservoirs, welche die Gasanstalten noch heute zur Aufbewahrung des Leuchtgases benutzen. Saron hatte zu jener Zeit zwei Löthrohre (*chalumeaux*) construirt, von denen eines Sauerstoff, eines Wasserstoff lieferte. Mit ihrer Hilfe gelang es Lavoisier nicht, Platin zu schmelzen [4]). Aber schon damals hoffte er mit Saron gemeinsam ein

[1]) Mémoire sur un moyen d'augmenter considérablement l'action du feu et de la chaleur dans les opérations chimiques (1782). Oeuvres de Lavoisier II, 425.

[2]) Die angezogene Arbeit Achard's findet sich in den Memoiren der Berliner Akademie von 1779 unter dem Titel: Sur un nouveau moyen de produire avec une très petite quantité de charbons une chaleur égale à celle qu'on peut produire par des verres et des miroirs ardents d'une grandeur considérable. Achard zersetzte Salpeter durch Erhitzen in einer irdenen Retorte und liess die so erhaltene „dephlogistisirte Luft" in einen Blasebalg treten. Dieser führte sie einem Kohlenofen zu, in welchem eiserne Nägel in einem hessischen Tiegel rasch in Fluss geriethen. Auch meinte er durch Zuleiten des so erzeugten Gases in schlecht ventilirte Zimmer die Luft in denselben zu „dephlogistisiren".

[3]) Lavoisier, Oeuvres II, 432 ff. [4]) Lavoisier, Oeuvres II, 430.

verbessertes Löthrohr zu construiren, in welchem der Sauerstoff den Wasserstoff umgebe, und so entwickelte sich der Plan zu dem Knallgasgebläse, welches seither in der Platinindustrie und der Bleilöthung so wesentliche Dienste geleistet hat.

Die Anwendung des Sauerstoffes zum Schmelzen des Platins ruhte, bis Deville und Debray 1857 bis 1859 und in den folgenden Jahren ihre ausgezeichneten Untersuchungen [1]) über die Platinmetalle veröffentlichten und die Platinschmelzung in die Industrie einführten. Die Selbstlöthung des Platins und die Herstellung geschmolzener Barren ward im grossartigen Maassstabe zuerst von Johnson, Mathey & Co. in London, in Deutschland auch von Heraeus in Hanau fabrikmässig ausgeführt.

Debray's und Deville's Versuche hatten vor Allem die Auffindung eines widerstandfähigen Materials zur Folge, um Oefen und Tiegel daraus zu formen. Als solches bot sich ihnen der Aetzkalk dar, welcher noch den ferneren Vortheil hatte, die Hitze möglichst vollständig zurückzuhalten. Ferner vermehrten sie die Hitze dadurch, dass sie die Flamme von oben direct auf die Oberfläche des Metalles leiteten und bestimmten die theoretisch und praktisch nothwendige Menge von Sauerstoff und Wasserstoff dahin, dass, um 2 Kg Platin zu schmelzen nach der Rechnung 55 l Sauerstoff und 110 l Wasserstoff erforderlich seien, während wirklich mehr als 1 Kg damit geschmolzen wird, so dass (ein sehr günstiges Resultat) nicht 50 p.C. der erzeugten Wärme verloren gehe. Für die Geschichte der Sauerstoffindustrie aber waren ihre Versuche von grosser Wichtigkeit, weil sie die Veranlassung gaben, den Preis der Darstellungsmethoden zu vergleichen und nach wohlfeileren Wegen zu suchen. Wir können dieselben eintheilen in chemische und in mechanische und die chemischen wiederum in unterbrochene und continuirliche Processe. — Bis um diese Zeit waren folgende Darstellungsweisen üblich gewesen oder vorgeschlagen worden: zunächst die älteste Methode Priestley's, das Erhitzen von Quecksilberoxyd, selbstverständlich die kostspieligste und für die Technik am wenigsten geeignete, dann Scheele's Methode, Behandeln von Braunstein mit Schwefelsäure, die schwefelsaures Manganoxydul und Sauerstoff liefert, und für Darstellungen im Grossen seit Berthier's Untersuchungen (1822) durch einfaches Glühen von Braunstein verdrängt wurde; endlich das Erhitzen des chlorsauren Kaliums. Die letztere hat sich für Darstellungen im Laboratorium trotz ihrer Kostspieligkeit eingebürgert, weil sie bequem ist und geringe Wärmezufuhr verlangt,

[1]) Deville und Debray 1859, Ann. chim. phys. [3] LVI, 385, Dingl. pol. J. CLIV, 130, 199, 287, 383; im Auszug Ann. Chem. Pharm. CXIV, 78. In gedrängter Darstellung finden sich besonders die über die Herstellung hoher Temperaturen gewonnenen Resultate in Debray, Sur la production des températures élevées et sur la fusion du platine, in den Leçons de Chimie professées en 1861. Paris, Hachette 1862.

obgleich nicht selten bei zu stürmischer Entwickelung Explosionen durch sie veranlasst worden sind. Man hat wiederholt vorgeschlagen, um diesem Uebelstande vorzubeugen, dem chlorsauren Kalium Braunstein beizumengen. Neuere Unfälle, besonders eine furchtbare Explosion in einem pharmaceutischen Laboratorium zu Paris, veranlassten Debray und Bourgoin [1]), das zu ihrer Verhütung in Deville's Laboratorium gebräuchliche Verfahren zu veröffentlichen: Braunstein oder das leichter rein zu erhaltende rothe Oxyduloxyd, Mn_3O_4, soll dem chlorsauren Kalium in gleicher Gewichtsmenge hinzugefügt, und das eiserne Gefäss in einem mit Kohle gefüllten Ofen so erhitzt werden, dass das Feuer von oben entzündet wird. Schwarz [2]) veröffentlichte ebenfalls Unglücksfälle, die durch Anwendung mit Kienruss verfälschten Braunsteins und durch Versehen veranlasst worden sind, indem z. B. Schwefelantimon mit Braunstein verwechselt ward, und er empfahl deshalb gewiss mit Recht, Gemenge für Sauerstoffentwickelung vorher durch Erhitzen auf dem Platinblech zu prüfen. Münck [3]) schlug vor, statt des Braunsteins Eisenoxyd zuzusetzen, welches leichter erkennbar sei.

Scheele's Darstellung aus Braunstein und Schwefelsäure hat den Nachtheil, dass Glasgefässe durch das erstarrende schwefelsaure Manganoxydul sehr leicht gesprengt werden. Dies zu verhüten hat R. Wagner [4]) vorgeschlagen, die Schwefelsäure durch saures schwefelsaures Natrium zu ersetzen. So entsteht ein leicht schmelzbares Doppelsalz, das beim Erkalten die Retorten nicht zerbricht. Reines Mangansuperoxyd entwickelt bei dieser Behandlung 18 p.C., beim Glühen, wobei es in Sesquioxyd übergeht, nur 12 p.C. Sauerstoff. Dennoch ist die letztere Methode die wohlfeilere. Deville und Debray [5]) berechnen die Kosten derselben je nach dem Ursprung des Braunsteins, wie folgt:

100 Kg Braunstein von	kosten	Preis von 1 cbm O
Romanèche	10 Frcs.	4·86 Frcs.
Spanien	16 „	3·45 „
Pyrenäen	18 „	3·86 „
Giessen	27 „	4·87 „
Italien	40 „	5·98 „

Der geringe Werth des zurückbleibenden eisenhaltigen und deshalb für die Glasindustrie unbrauchbaren Sesquioxydes ist dabei nicht berücksichtigt. Die Berechnung stammt aus der Zeit, als die Wiederbelebung des Braunsteines ein ungelöstes Problem war. Schwankt

---

1) Debray und Bourgoin, Ber. Chem. Ges. 1870, 240. 2) Schwarz, Breslauer Gewerbeblatt 1865, Nro. 7, Polyt. Centralbl. 1865, 12. 3) Münck, Pohl's Lehrb. d. Technol. Wien 1865, 186. 4) Wagn. Jahresber. 1866, 198. 5) Deville und Debray, Compt. rend. LI, 822, Dingl. pol. J. CLIX, 50, im Auszuge Ann. Chem. Pharm. CXVII, 295.

somit der Preis des aus Braunstein gewonnenen Sauerstoffes zwischen 3·45 und 5·98 Frcs., so ist derselbe um mehr als die Hälfte wohlfeiler, als der aus chlorsaurem Kalium gewonnene, für welchen nach Dupré [1]) die Herstellungskosten 10 Frcs. betragen.

Als einer viel wohlfeileren Quelle wandten sich nun Deville und Debray der Schwefelsäure zu, die bei hoher Temperatur in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff zerfällt [2]). Retorten von 5 l Inhalt von schwer schmelzbarem Glas werden theilweise mit dünnem Platinblech — oder auch mit Ziegelstücken — gefüllt und zur Rothgluth erhitzt, während Schwefelsäure in einem dünnen Strahl einfliesst. Die entweichenden Gase werden durch Kühlvorrichtungen, um Schwefelsäure zu condensiren, und durch Wasser geleitet, um das schwefligsaure Gas zu entfernen. So wurden aus 2·436 Kg Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1·827 240 l Sauerstoff erhalten, und der Preis auf einen Franc pr. cbm festgestellt. Bei seiner Anwendung stellten sich die Kosten der Schmelzung von 1 Kg Platin auf 20 bis 30 Centimes.

Nach einer Notiz von Moigno [3]) stellte die Firma José de Susini & Co. im Jahre 1867 zu Paris auf die beschriebene Weise Sauerstoff zu dem Herstellungspreise von 0·85 Frcs. pr. cbm dar, indem sie die schweflige Säure in Schwefelsäure zurückverwandelte.

Statt der Säure selbst schlugen Deville und Debray auch vor Zinksulfat zu verwenden. 100 Kg des wasserfreien Salzes lieferten ihnen 6·8 cbm Sauerstoff (also bei Weitem mehr als der beste Braunstein), 22 Kg Schwefligsäuregas und 51 Kg Zinkoxyd.

Bemerkenswerth ist Wagner's Angabe [4]), dass im Jahre 1867 beide Methoden in Deville's Laboratorium selbst nicht zur Ausführung gelangten, vielleicht weil die entstandene schweflige Säure ihre Ausführung complicirt. In der That ist auch die Industrie seither über dieselben hinausgegangen. Als Versuch dazu ist zunächst das Verfahren Archereau's [5]) zu erwähnen, die Schwefelsäure in ihrer wohlfeilsten Verbindung, dem Gyps, zu verwenden. Er behauptete, durch Glühen des gepulverten Gypses mit Sand Calciumsilicat zu erzeugen, während schweflige Säure frei werde, die er (wie auch Susini) unter einem Druck von 3 Atmosphären grösstentheils verdichtete und theilweise durch Kalkmilch entfernte. Eine in Paris hierauf gegründete Industrie war nur von kurzem Bestande [6]). Offenbar ist die erforderliche sehr hohe Temperatur ein Hinderniss. Wohl die älteste aller Sauerstoffquellen, der Salpeter, hatte bis dahin sich der Darstellung des Gases durch zwei Uebelstände entzogen. Einmal wird dabei viel Stickstoff beigemengt erhalten, und zweitens fällt die zur Zersetzung nöthige Temperatur für die Herstellungs-

---

[1]) Dupré, Compt. rend. LV, 736. [2]) Deville und Debray, Compt. rend. LI, 822, Dingl. pol. J. CLIX, 50, im Ausz. Ann. Chem. Pharm. CXVII, 295. [3]) Moigno, Mondes 1867, p. 494. [4]) Wagn., Jahresber. 1867, 216. [5]) Archereau, Dingl. pol. J. CLXXVIII, 57. [6]) Wagn. Jahresber. 1867, 215.

kosten störend ins Gewicht. Den letzteren Umstand hat Webster[1]) gehoben, indem er dem Salpeter Zinkoxyd zusetzte. 20 Pfd. Natronsalpeter und 4 Pfd. rohes Zinkoxyd lieferten ihm 94·676 Cubikfuss eines Gemenges von 59 p.C. Sauerstoff und 41 p.C. Stickstoff, während vorwaltend Zinkoxyd und Aetznatron zurückbleibt. Die Kosten des in diesem für viele Zwecke nützlichen Gemenge enthaltenen Sauerstoffs betragen, ohne dass die Verwerthung des festen Rückstandes in Betracht gezogen wird[2]) pr. cbm 2·32, bei Verwerthung des Rückstandes 0·78 Frcs.

Bei allen diesen Methoden ist eine der leitenden Ideen der modernen Industrie nicht zum Ausdruck gekommen, nämlich die Regeneration der Rückstände. Die folgenden Vorschläge sind darin glücklicher und darum theilweise auch erfolgreicher gewesen. Den Sauerstoff der Atmosphäre an einen Sauerstoffträger chemisch binden, der leicht das gebundene Gas wieder entlässt und immer wieder im Stande ist, neue Mengen von Sauerstoff aufzunehmen und abzugeben, wie es im Quecksilberoxyd das Quecksilber thut, das ist die Aufgabe, deren Lösung in den letzten Jahren gelungen ist. Schon 1829 fand Dingler d. j.[3]), dass sowohl Kupferoxyd wie die Superoxyde von Kobalt und Nickel mit überschüssigem Chlorkalk Sauerstoffgas entwickeln und ihn dadurch in Chlorcalcium verwandeln. Im Jahre 1845 hat dann Mitscherlich[4]) ausgesprochen, dass auch verschiedene andere Metalloxyde: Mangansuperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd u. s. w., zu einer Chlorkalklösung gesetzt, eine reichliche Sauerstoffentwickelung verursachen. 1865 erneute Th. Fleitmann[5]) diese Beobachtungen in Bezug auf das frisch bereitete Kobaltsesquioxyd, von dem geringe Spuren genügen, um eine concentrirte Chlorkalklösung vollständig in Chlorcalcium und Sauerstoff zu zersetzen. Er empfahl zur praktischen Verwerthung eine möglichst concentrirte und um Schäumen zu vermeiden durch Filtriren oder Absetzen geklärte Chlorkalklösung mit 0·1 bis 0·5 p.C. ihres Gehaltes an Kobaltsesquioxyd auf 70 bis 80° zu erwärmen. Bei Anwendung von 35procentigem Chlorkalk erhielt er das 25- bis 30fache Volumen der Lösung an Sauerstoffgas in regelmässigem Strom; und andere Beobachter, unter Anderen F. Varrentrapp[6]), bestätigten diese Resultate und empfahlen ihre industrielle Verwerthung. Das Kobaltsesquioxyd braucht nicht fertig gebildet zugesetzt zu werden. Irgend ein Kobaltsalz in Lösung leistet denselben Dienst, und das angewandte oder entstandene Sesquioxyd setzt sich leicht zu Boden und kann für neue Operationen immer wieder benutzt werden.

Eben deshalb bietet ein wohlfeileres Oxyd, etwa Kupferoxyd,

---

[1]) Pepper, Chemical News 1862, 218. [2]) Dupré, Compt. rend. LV, 736. [3]) Dingl. pol. J. XXVI, 231. [4]) Mitscherlich, Pogg. Ann. LVIII, 471. [5]) Fleitmann, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 64. [6]) Varrentrapp, Mittheilungen f. d. Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865—1866, 72.

welches Böttger [1]) vorschlägt, wenig Vortheil dar, um so weniger als die Zersetzungstemperatur bei seiner Anwendung eine höhere ist [2]). Die lästige Mühe, eine klare Chlorkalklösung herzustellen, lässt sich umgehen, wenn man, wie Stolba [3]) gefunden, der trüben Lösung einige erbsengrosse Stückchen Paraffin hinzufügt. Die dünne Oelschicht auf der Oberfläche verhindert das Schäumen. Noch ein Uebelstand blieb zu besiegen übrig. Der Chlorkalk erfordert beträchtliche Wassermengen zu seiner Lösung, und man hatte daher grosse Gefässe für die Entwickelung mässiger Mengen Sauerstoffs nöthig. A. Winkler [4]) umging deshalb den Chlorkalk, indem er eine dicke Kalkmilch mit etwas Kobaltsalz anwandte und dieselbe mit Chlor behandelte. Durch diese Modification wird aus demselben Gefäss eine grössere Menge Sauerstoff entwickelt, und man läuft nicht Gefahr, durch Ueberschäumen belästigt zu werden.

Die Rolle, welche in diesen Methoden das Metalloxyd spielt, ist leicht verständlich. Es dient als Sauerstoffträger, indem es abwechselnd in eine höhere, leicht zersetzliche Oxydationsstufe übergeht und rückwärts in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird. Die unterchlorige Säure des Chlorkalks verwandelt das Kobaltsesquioxyd in die unbeständige Kobaltsäure, welche in demselben Augenblicke in Sauerstoff und Sesquioxyd zerfällt:

$$Co_2O_3 + 3[CaCl(OCl)] = 3\,CaCl_2 + 2\,CoO_3$$
$$2\,CoO_3 = Co_2O_3 + O_3.$$

Somit ist ein Theil der oben gestellten Aufgabe in schöner Weise gelöst, und man bildet durch die Sauerstoffentwickelung selbst den Sauerstoffentwickler zurück; allein der Sauerstoff wird nicht der Atmosphäre, sondern dem Kalk entnommen. Die entstehende Chlorcalciumlösung muss entfernt und durch Kalkmilch ersetzt werden. Der Process ist darum kein continuirlicher und nach dieser Seite hin war deshalb noch eine ökonomische Vereinfachung desselben möglich.

Auch diese ist gefunden worden und zwar durch Versuche, die uns von den Operationen auf nassem Wege zu denen auf trocknem Wege zurückführen. Seit 1851 [5]) hat Boussingault den Baryt als Sauerstoffträger in Anwendung gebracht, der in Porzellanröhren zur Rothgluth erhitzt und mit kohlensäurefreier feuchter Luft behandelt ward, die ihn so in Baryumsuperoxyd verwandelte. Durch einen Strom von Wasserdampf wird daraus Barythydrat zurückgebildet und Sauerstoff frei. Ein Zusatz von Kalk oder Magnesia verhindert das Zusammenfritten der Masse, und 75 g Baryt liefern so bei jeder Operation 4 bis 5 l Sauerstoff.

---

[1]) Böttger, J. pr. Chem. XCV, 375. [2]) Reinsch, N. Jahrb. Pharm. XXIV, 94, Zeitschr. Chem. 1866, 31. [3]) Stolba, J. pr. Chem. XCVII, 309. [4]) A. Winkler, J. pr. Chem. XCVIII, 340. [5]) Boussingault, Compt. rend. XXXII, 261 et 821. J. pr. Chem. LII, 480 u. LIII, 313. Dingl. pol. J. CXX, 120 u. 416, im Auszug Ann. Chem. Pharm. XXC, 230 u. 231; ausführlich Ann. Chim. Phys. [3] XXXV, 5.

Gondolo[1]) verbesserte diese Methode 1868, indem er die Porcellanröhren durch eiserne ersetzte, welche, innerlich durch Magnesia, äusserlich durch Asbest geschützt, in passenden Oefen lagen, deren Temperatur durch Schieberegister regulirt wurde, und indem er ferner dem Baryt ausser Kalk und Magnesia etwas mangansaures Kalium hinzusetzte. So konnten mit demselben Rohr 122 abwechselnde Oxydationen und Desoxydationen ausgeführt werden. Sei es die hohe Temperatur, seien es andere Umstände, welche der industriellen Anwendung dieser Methode hindernd im Wege gestanden haben, sie hat bis jetzt in der Praxis keinen Eingang gefunden, jedenfalls aber hat sie den Weg zu endlichen Erfolgen gebahnt[2]).

Man wurde aufmerksam auf leichter erregbare Sauerstoffträger als der Baryt es ist und lenkte zunächst den Blick auf die Kupferchloride. Ihre Eigenschaft, an der Luft leicht in Oxychloride von verschiedener Zusammensetzung überzugehen, liegt der Fabrikation einer altbekannten Malerfarbe, des Braunschweiger Grüns, zu Grunde. Die Einwirkung der Salzsäure auf Kupferoxychloride schlug Vogel 1855 als Quelle der Chlorgewinnung vor[3]). Mallet[4]) studirte diese Substanzen näher und gründete 1867 und 1868 auf sie ein Verfahren der industriellen Chlor- und Sauerstoffgewinnung. Er fand, dass Kupferchlorür durch einen Dampfstrom bei 100 bis 200° in Oxychlorid verwandelt wird, welches durch Salzsäure sofort in freies Chlor und Chlorid übergeht, durch Erhitzen auf nur 400° aber allen Sauerstoff abgiebt. 1 Kg Kupferchlorür lieferte 28 bis 30 l Sauerstoffgas. Bei Versuchen im Grossen konnten in einer Operation aus 100 Kg Kupferchlorür 3 bis $3^1/_2$ cbm Sauerstoff oder 6 bis 7 cbm Chlor gewonnen werden. Da solcher Operationen vier bis fünf täglich ausführbar sind, können mit 200 bis 300 Kg Kupferoxychlorid 15 bis 18 cbm Sauerstoff täglich gewonnen werden. Der dazu dienende Apparat besteht aus rotirenden gusseisernen und mit Thon gefütterten Retorten, welche das Kupferchlorür mit $^1/_3$ Sand oder Kaolin gemengt enthalten, um seine Schmelzbarkeit zu vermindern. In Köln ward diese Methode 1871 ausgeführt[5]). Eine Gesellschaft, die sich zu ihrer Ver-

---

[1]) Gondolo, Compt. rend. LXVI, 488.

[2]) Für Laboratoriumszwecke hat Robbin (Pogg. Ann. CXXII, 256) das Bariumsuperoxyd in anderer Form verwendet. Er empfiehlt ein Gemisch von chromsaurem Kalium (1 Mol.) und Bariumsuperoxyd (3 Mol.) mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen, um so eine allerdings kostspielige, aber sehr regelmässige und reichliche Sauerstoffquelle zu erhalten. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{Wasserstoff-superoxyd}}{3\,H_2O_2} = \underset{\text{Chromoxyd.}}{Cr_2O_3} + 3\,H_2O + 6\,O.$$

[3]) Vogel, Wagn. Jahresber. 1861, 177. [4]) Mallet, Compt. rend. LXIV, 286 und LXVI, 349. [5]) Philipps, Der Sauerstoff. Berlin 1871, 22.

werthung bildete, bestand in Paris nur kurze Zeit[1]), vermuthlich weil ein ähnliches Verfahren das oben beschriebene bald verdrängte.

Es ist dies die Methode, welche seit 1867 [2]) der ideenreiche Erfinder Tessié du Motay ausgebildet hat. Derselben liegen als Sauerstoffträger der Braunstein, als Operationsbasis die folgenden Reactionen zu Grunde. Natriumhydrat geht, wie Mitscherlich gefunden, mit Braunstein und Luft bei dunkler Rothgluth in mangansaures Natrium und Wasser über: $4\,NaOH + 2\,MnO_2 + 2\,O = 2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O$, und mangansaures Natrium zerfällt bei derselben Temperatur im überhitzten trocknen Dampfstrom wieder in Natriumhydrat, Mangansesquioxyd und freien Sauerstoff: $2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O = 4\,NaOH + Mn_2O_3 + 3\,O$. Es handelt sich nur darum, die überhitzte Luft vorher von Kohlensäure zu befreien, um ein immerwährend wirksames Gemenge zu behalten. Diese Methode ist, vielfach geprüft, bewährt gefunden und seither in Comines bei Lille, in Pantin bei Paris, in New-York, in Brüssel und in Wien im Grossen angewendet worden. Bothe [3]) berichtet, dass eine Schmelze aus 60 Theilen trocknem kohlensaurem Natrium mit 40 Theilen 95procentigem Mangansuperoxyd der Analyse nach 74·62 mangansaures Natrium enthielt, und dass 40 Kg dieser Substanz, welche der Berechnung nach 2036 cbdm Sauerstoffgas geben sollte, ihm wirklich 1800 cbdm oder 90 p.C. der theoretischen Ausbeute lieferte. Er empfahl das Verfahren als leicht ausführbar. Die genauesten Nachrichten über dasselbe hat Pourcel [4]) gegeben. Nach ihm wendet Tessié du Motay als Retorten gusseiserne Ellipsoide an, die horizontal neben einander liegen und parallel ihrer Achse durch einen Rost in zwei ungleiche Abtheilungen getheilt sind. Ueber dem Rost sind in jeder Retorte 350 Kg mangansaures Natron, resp. das reducirte Gemenge von Natron und Braunstein, so ausgebreitet, dass seine Dicke 0·60 m beträgt und der leere Raum über und unter der Masse möglichst unbeträchtlich ist. In Comines, wo fünf derartige Retorten zur Anwendung kommen, betrug die tägliche Production 140 cbm Sauerstoff mit einem Aufwand von 450 Kg Kohle zur Heizung der Retorte und 150 Kg für die Dampfmaschine. Die Luft wird mittelst eines Gebläses unter einem Druck von 3 bis 4 cm Quecksilbersäule durch ein Blechgefäss mit Aetzkalk geleitet und darauf von oben in die Retorte geführt. Die richtige Temperatur der letzteren kann durch ein mit einem eisernen Stopfer verschliessbares Loch beobachtet werden. Die Luft giebt hierbei nur etwa die Hälfte ihres Sauerstoffes ab, so dass für 1 Vol. Sauerstoff 10 Vol. Luft durchgeführt werden müssen, deren Rückstand in die

[1]) Wagn. Jahresber. 1867, 215. [2]) Tessié du Motay, Institut 1868, 48. Dingl. pol. J. CXXCVI, 230. [3]) Bothe, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1867, 334. [4]) Pourcel, Mémoires de la Société des Ingénieurs Civils. Paris 1873.

Atmosphäre entweicht[1]). Ist nach 5 Minuten die Wiederbelebung der reducirten Schmelze vollendet, so wird mit Hilfe eines dreifach durchbohrten Hahns der Luftstrom unterbrochen und 5 Minuten lang überhitzter Dampf übergeleitet, während gleich darauf das unterhalb des Rostes austretende Gas in Condensatoren übergeführt wird. Hier befreit ein herabfallender feiner Regen kalten Wassers den Sauerstoff vom Dampf und er tritt unter dem Druck einer 8 bis 10 cm hohen Wassersäule in den Gasometer ein. So wechseln Reduction und Oxydation in 5 Minuten langen Intervallen mit einander ab. Erst nach sechs Stunden ist man genöthigt, zur vollständigen Wiederbelebung der Schmelze eine Stunde lang atmosphärische Luft darüber zu leiten: denn die Menge des gelieferten Sauerstoffs sinkt in fünf bis sechs Stunden auf die Hälfte oder selbst ein Drittel der ursprünglichen Menge herab. Das Spiel der Hähne wird in Wien durch einen automotorischen Apparat geleitet. Je länger man Wasserdampf einführt und so die Retorten von Luft befreit, bevor die Communication mit dem Gasometer geöffnet wird, um so reiner wird der Sauerstoff; eine halbe Minute genügt, um nur 15 p.C. Stickstoff übrig zu behalten, wenn der schädliche Raum in der Retorte möglichst klein gehalten wird. Soll, was leicht möglich ist, der Stickstoff auf 4 p.C. heruntergedrückt werden, so wird um so mehr Sauerstoff geopfert. Um sich zu vergewissern, dass die Stickstoffmenge aus den Grenzwerthen 15 und 10 p.C., die sich als praktisch bewährt haben, nicht herausgeht, nimmt man in graduirten Röhren Proben am Gasometer oder Condensator und lässt den Sauerstoff durch bestimmte Mengen Kali und Pyrogallussäure absorbiren, eine Reaction, die auch in ungeübten Händen rasche und genaue Resultate giebt.

Da jede Abkühlung der Retorte unter dunkle Rothgluth die Ausbeute vermindert, trägt man Sorge, sowohl die Luft wie den Dampf auf etwa 300° zu erwärmen. In Pantin, wo mehrere Gruppen von je 10 Retorten aufgestellt sind, dienen zwei derselben mit Bimsstein gefüllt, um die Luft und den Dampf vorzuwärmen.

Die Zusammensetzung der Schmelze entspricht 2 Mol. $NaOH$, 1 Mol. MnO_2 und dem Fünftel eines Mol. Kupferoxyd, welches nur dazu dient, die Masse zu zertheilen und sie dem Einfluss des Dampfes und der Luft zugänglicher zu machen. Das Mangansuperoxyd wird in Comines aus Chlorrückständen auf den bekannten Wegen regenerirt und ist fast rein. Sein Verkaufspreis, für den Pantin es bezieht, beträgt 2 Frcs. pr. Kg. Der hohe Preis dieser Basis der Industrie ist unwesentlich, da sie unausgesetzt dient, um so länger, je sorgfältiger die Luft von Kohlensäure freigehalten wird. Wenn durch eine unausbleibliche Unterbrechung der Fabrikation die Masse atmosphärische Kohlen-

[1]) Neuerdings hat Tessié du Motay versucht, den frei werdenden Stickstoff in ökonomischer Weise zuerst in Stickstofftitan und darauf in Ammoniak überzuführen.

säure angezogen haben sollte, genügt es, sie rothglühend zu machen und so lange Wasserdampf darüber zu leiten, bis der austretende Dampf Kalkwasser nicht mehr trübt. Darauf wird bei erhöhter Hitze Luft übergeführt, um die Masse in ihrer ursprünglichen Wirksamkeit wieder herzustellen. — Die mittlere Dauer einer Retorte soll ein Jahr betragen.

Tessié du Motay's Verfahren liefert den Cubikmeter 90procentigen Sauerstoffs zu 15 bis 30 Centimen [1]) oder nach den in Wien gewonnenen Erfahrungen nach Kuppelwieser [2]) 1000 Cubikfuss zu 3 fl., ein Preis, der mit der letztgenannten Zahl übereinstimmt und also den des Leuchtgases kaum übersteigt. Wir dürfen in diesem Verfahren wohl die endgültige Lösung der Aufgabe erblicken, welche für eine ökonomische und rationelle chemische Sauerstoffgewinnung gestellt worden ist.

Noch bietet sich unserem Blick eine kleine Gruppe von Vorschlägen dar, welche ohne jedes chemische Hilfsmittel auf rein mechanischem Wege den Sauerstoff der Atmosphäre entziehen wollen. Dieselben beruhen auf dem einen oder dem anderen zweier physikalischer Principien, auf der Diffusion oder auf der Absorption.

Th. Graham, der in classischen Arbeiten lange den Gesetzen des Ausströmens der Gase aus feinen Oeffnungen nachforschte, theilte 1866 mit [3]), dass Luft, welche durch eine feine Spalte in einer Kautschukplatte gesogen wird, in dem constanten Verhältniss von 41·6 p.C. Sauerstoff zu 58·4 p.C. Stickstoff hindurchgeht, somit die Hälfte des Stickstoffes der atmosphärischen Luft zurückgehalten wird, und dass dieses Gemenge glühende Spähne entflammt. Deville [4]) prüfte jedoch dieses Verfahren auf seinen industriellen Werth und fand, dass die dazu nothwendige Zeit eine zu lange sei.

Die Absorption ward in zwei verschiedenen Formen zu verwerthen gesucht. Montmagnon und de Laire erhielten 1868 ein Verfahren in Frankreich patentirt [5]), beruhend auf der Beobachtung von Angus Smith [6]), wonach Kohle aus der Luft mehr Sauerstoff aufnimmt als Stickstoff. 100 l Holzkohle absorbiren nach ihnen 925 l Sauerstoff und nur 750 l Stickstoff. Durch Benetzen mit Wasser geben sie 350 l O und 650 l N ab, so dass also 575 l Sauerstoff und 55 l Stickstoff zurückbleiben, die mittelst der Luftpumpe extrahirt werden können. Durch Wiederholung derselben Procedur mit diesem Gasgemenge gelang es ihnen, den Sauerstoff nahezu rein zu erhalten. Ob dieses Verfahren jemals in grösserem Maassstabe zur Anwendung gekommen, ist nicht bekannt geworden. Wohl aber ist dies mit Mallet's Verfahren [7]) der Fall, welches die dem Stickstoff überlegene Absorptionsfähigkeit des Sauerstoffs durch Wasser als Grundlage nimmt.

---

[1]) Philipps, Der Sauerstoff, 18. [2]) Kuppelwieser, Berg- und Hütten.-Ztg. 1873, 354. [3]) Graham, Compt. rend. LXIII, 471. [4]) Deville, Wagn. Jahresber. 1867, 216. [5]) Bull. Soc. Chim. [2] XI, 261. [6]) Angus Smith, R. Soc. Proc. XII, 424, Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 262 (1863). [7]) Mallet, Dingl. pol. J. CIC, 112 und Philipps, Der Sauerstoff. Berlin 1871, 24 ff.

Die Absorptionscoefficienten beider Gase sind 0·025 für N und 0·046 für O. Multiplicirt mit ihrem Volumverhältniss in der Atmosphäre 0·79 (N) und 0·21 (O) ergeben diese Zahlen die Volumverhältnisse beider Gase im Wasser = 0·0197 N und 0·0097 O: oder die im Wasser absorbirte Luft enthält in einem Volumen 0·67 N und 0·33 O. Lässt man nun den nicht absorbirten Stickstoff entweichen und das absorbirte sauerstoffreichere Gasgemenge aus dem Wasser austreten und noch einmal zur Absorption gelangen, so ergiebt die Multiplication der beiden Absorptionscoefficienten mit dem Volumverhältniss 0·67 N: 0·33 O, dass das jetzt aufgenommene Gasgemenge die Zusammensetzung 0·525 N: 0·475 O haben muss; eine dritte Absorption erhöht dasselbe auf 0·375 N : 0·625 O, eine vierte auf 0·25 N: 0·75 O; eine fünfte auf 0·15 N: 0·85 O, also auf das Verhältniss, welches beide Gase in dem Tessié du Motay'schen sauerstoffreichen Gase zu haben pflegen. Nach der achten Absorption ist das aufgenommene Gas fast reiner Sauerstoff (0·973 O und 0·027 N).

Mallet's Apparat besteht nun aus einer grösseren oder kleineren Anzahl von starken eisernen Wasserbehältern, welche durch Druck- und Saugpumpen mit einander in Verbindung stehen. In das erste wird Luft durch feine Oeffnungen mit etwa fünf Atmosphären Druck eingepumpt. Darauf wird der nicht absorbirte Stickstoff durch Oeffnen eines Ventils entfernt, und nun durch die zweite Saug- und Druckpumpe das absorbirte Gas aus dem ersten Gefäss ausgesogen und in das zweite eingepresst. Bei vier Gefässen dauert eine vollständige Operation fünf Minuten. Wenn die Gefässe in abnehmender Grösse das erste 10, das letzte 5 cbm Inhalt haben, ergiebt sich bei fortlaufendem Betriebe das Resultat von 7760 l eines 75 procentigen Sauerstoffgemenges pr. Stunde, oder von 168 cbm in 24 Stunden. Betriebs- und Unterhaltungskosten sollen gering, die Beaufsichtigungskosten des automatisch wirkenden Apparats ebenfalls unerheblich sein. Da wo Betriebskraft wohlfeil zu haben ist, wie Wasserkraft oder die verlorene Hitze metallurgischer Processe, möchte diese Methode deshalb Aussicht auf Anwendung haben, zumal zum Vortheil metallurgischer Processe selbst, welchen schon mit einem sauerstoffärmeren Gemenge gedient wäre.

Fassen wir zusammen, was diese Uebersicht der industriellen Darstellungsmethoden des Sauerstoffs an ökonomischen Resultaten ergiebt: so steht Tessié du Motay's Verfahren als viel geprüft und bewährt in erster Linie, in zweiter Linie die eben beschriebene mechanische Methode Mallet's, welcher es an praktischer Bewährung bisher noch gefehlt hat.

Wir kommen endlich zu der Frage, welchen Anwendungen bisher der Sauerstoff gedient hat. Als Unterhalter der Verbrennung verdanken wir ihm Wärme und Licht, als Respirationsmittel bedingt er unser Leben.

Betrachten wir ihn unter diesen drei Gesichtspunkten, so fällt zunächst seine Anwendung in der Metallurgie in die Augen. Was er da für die Platinindustrie geleistet hat, ist bereits oben auseinandergesetzt worden. Für die Bleilöthung hat man gelernt, seiner zu entrathen; Wasserstoff oder Leuchtgas in Luft verbrannt geben hierfür hinlängliche Wärme. Aber das Beispiel dieser Industrie ermuthigt uns, an die Ausbreitung der Sauerstoffverwendung die grössten Hoffnungen zu knüpfen. „Wie das Gold, als man es noch zum Löthen der Platingeräthschaften verwendete," so sagt ein geschätzter praktischer Metallurge, Clemens Winkler [1]), „deren inneres Ansehen schädigte, indem es die Löthstellen gelb erscheinen liess, so stört das Weiss des Weichlothes das Auge, wenn man jenes auf farbige Metalle auftragen sieht. Veranlasste dieser Uebelstand doch den Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen zur Ausschreibung eines Preises für die Auffindung eines Verfahrens zur Darstellung eines gelben Lothes. Es dürfte schwer sein, diese Aufgabe zu lösen, ehe man nicht ein neues leicht schmelzendes Metall von rother oder gelber Farbe entdeckt [2]). Erfolgreicher möchte es erscheinen, sein Augenmerk auf die Löthung der Metalle mit sich selbst zu richten unter Anwendung der Knallgasflamme, welche bei Bearbeitung zweier grundverschiedener Metalle bereits so schöne Triumphe gefeiert' hat. Sollte es mit ihrer Hilfe nicht gelingen, jedes Metall und jede Legirung mit sich selbst zu löthen, also Zinn mit Zinn, Kupfer mit Kupfer, Messing mit Messing, Silber mit Silber, Gold mit Gold, ja Eisen mit Eisen, gerade so, wie man jetzt Blei mit Blei, Platin mit Platin löthet?"

„Die Wahrscheinlichkeit hierzu ist vorhanden und die Vortheile, die ein derartiges Verfahren bieten würde, liegen auf der Hand."

„Man vergegenwärtige sich nur die Sauberkeit einer Werkstatt, in welcher statt wie bisher mit dem Kolben oder auf dem Schmiedeherde mit dem leichten, zierlichen Gasbrenner gelöthet wird; stelle sich vor, dass der Arbeiter unbeschädigt durch alle strahlende Hitze, durch Kohlendunst und Dämpfe die erforderliche Wärmequelle bis zu den höchsten Graden hinauf jeden Augenblick durch das Drehen des Hahnes erzeugen und verschwinden lassen kann; bedenke die Solidität der Löthung, welche nun nicht mehr auf einem Zusammenkleben mit Hilfe einer anderen Substanz, sondern auf der thatsächlichen inneren Verschmelzung zweier Theile eines und desselben Metalles beruht, mit der grössten Ersparniss an Material verbunden ist und jede Nacharbeit wie z. B. das Abfeilen der Löthstelle überflüssig macht. Solche in die Augen springenden Vortheile müssen jedes Vorurtheil zum Schweigen bringen,

---

[1]) Clemens Winkler, Deutsche Industrieblätter, 1871, S. 182 und Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. XVI, 714.

[2]) Die Preisaufgabe ist deshalb seither zurückgezogen worden.

und aufs Dringlichste zum Beginnen gründlicher, eingehender Versuche über diesen Gegenstand mahnen."

Aber auch für die grössten Zweige der Metallurgie, für die Gewinnung des Eisens und Stahls haben gewiegte Techniker dem Sauerstoffgas, seitdem es wohlfeil geworden, auf das Wärmste das Wort geredet.

Cameron[1]) mahnt, Sauerstoff oder sauerstoffreiche Luft, wie sie aus Mallet's Absorptionscylindern hervorgeht, statt gewöhnlicher Gebläseluft für Eisenhochöfen zu benutzen und hier ist es wohl am Platze, daran zu erinnern, dass die Absorption des Sauerstoffes in Wasser bereits unwillkürlich, wenn auch in verbesserungsfähiger Weise für diesen Zweck benutzt worden ist. Br. Kerl[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Luft aus Wassertrommelgebläsen sauerstoffreicher ist, als gewöhnliche Luft. Auch ist bereits bemerkt worden, dass abgelagerte Holzkohlen energischer verbrennen als frische, weil erstere aus der Luft Sauerstoff absorbiren, und dass dieses Verhalten beim Frischen des Roheisens auf Herden in günstiger Weise zur Geltung kommt[3]).

Kuppelwieser[4]) empfiehlt sauerstoffreiche Luft zum Bessemern von weissem Roheisen, und er hält dafür, dass der Preis des Tessié du Motay'schen Verfahrens nicht bedeutend reducirt zu werden brauche, um der Anwendung des Sauerstoffs für diesen Zweck Eingang zu verschaffen. Eine grosse Zukunft scheint sich hier der Verwerthung des Sauerstoffs zu eröffnen! Dennoch darf der Einwand le Blanc's[5]) nicht unberücksichtigt bleiben, wonach die zu erhöhende Feuerbeständigkeit der Hilfsmaterialien den ökonomischen Vortheil in Frage stellen werde.

Von den metallurgischen wenden wir uns den Beleuchtungszwecken des Sauerstoffs zu. Seitdem Drummond[6]) 1826 sein Hydrooxygenlicht erfand und es für Landmessungen und Leuchtthürme anwendete, wird Niemand an dem Werth des Sauerstoffs für diesen Zweck gezweifelt haben. Mit dem fallenden Preise des Sauerstoffs verbreitete sich seine Anwendung. Amerika zumal ging hier mit gutem Beispiel voran.

Nicht nur für Leuchtthürme, Signale, Häuserbauten, sondern auch für Wasserbauten und für verschiedene Verwerthungen der Laterna magica fand H. Vogel[7]) im Jahre 1870 zu New-York den Sauerstoff in glücklicher Weise verwendet. Die Wasserbauten der damals in Ausführung begriffenen grossen Brooklyn-Brücke über den East river wurden durch 12 Hydrooxygenlampen erleuchtet, die täglich bis zu 2000 Cubikfuss[8]) Sauerstoff verzehrten. Statt der Kalkspitzen wurden mit grossem Vortheil die haltbareren Zirconkegel angewendet, und auch in Paris strahl-

[1]) Cameron, Berg- u. Hüttenm.-Zeitung. 1871, 132. [2]) Br. Kerl, Grundriss der Hüttenkunde, I, 217. [3]) J. pr. Chem. CI, 397, Bergwerksfreund, III, 513. [4]) Kuppelwieser, Berg- u. Hüttenm.-Zeitung. 1873, 354. [5]) Le Blanc, Journ. f. Gasbel. 1872, 641. [6]) Drummond, On the means of facilitating the observation of distant stations in geodetical operations. Phil. Trans. 1826. [7]) H. Vogel, Ber. Chem. Ges. III, 901.
[8]) In Vogel's Bericht ist irrthümlich Cubikmeter gedruckt.

ten das *Théâtre de la Gaîté* und das *Alcazar* durch sie in feenhaftem Glanze. Das Opernhaus [1]) in New-York beleuchtete damit unter Anwendung eines starken Linsensystems ein Diagramm von circa 10 qm auf einem Schirm von feuchter Mousseline, während die Lampe im Hintergrunde der Bühne in 25 m Entfernung stand und grosse Wirkung hervorbrachte. Die Laterna magica hat sich mit Hilfe dieser Beleuchtung in Amerika für die Projection von Apparaten, Glasphotographien und Zeichnungen in grossen Vorlesungssälen eingebürgert, besonders seitdem Outerbridge [1]) gelehrt hat, dünne Gelatineplatten für die Herstellung von Bildern durch Federzeichnung oder Lithographie herzustellen. Die Wirkung erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass die Hydrooxygenflamme eine Leuchtgasflamme von demselben Gasverbrauch an Helligkeit $16^1/_2$mal übertrifft.

Die tägliche Production der New-York Oxygen Company betrug 1870 täglich 30000 Cubikfuss (850 cbm). Die Versendung des Sauerstoffs geschieht daselbst in eisernen Cylindern (Patent von Robert Grant in New-York) von 9 Zoll (23 ctm) Durchmesser und 30 Zoll (76 ctm) Länge, die unter einem Druck von 20 bis 30 Atmosphären mit Sauerstoff gefüllt werden. Der Cylinder wird mit 1 Dollar pr. Cubikfuss (35 Dollars pr. cbm) verkauft, inclusive des unter gewöhnlichem Druck darin enthaltenen Sauerstoffs; der Sauerstoff bei Neufüllung mit 5 Cents (etwa 2 Sgr.) pr. Cubikfuss ($1^3/_4$ Dollars pr. cbm) unter dem Druck einer Atmosphäre [2]), ein übertrieben hoher Preis, welcher den oben von Kuppelwieser angeführten Kostenpreis um mehr als das Zweiundzwanzigfache übersteigt, obgleich auch in New-York Tessié du Motay's Methode zur Anwendung gelangt ist.

Die Sauerstoffbeleuchtung für Plätze und Strassen zu benutzen, ist seit 1867 von Tessié du Motay versucht worden. Die Plätze vor den Tuilerien und vor dem Hôtel de Ville strahlten damals im Lichte, welches Zirkonstifte [3]) unter dem Einflusse von Leuchtgas und Sauerstoff abgaben. Unbeständigkeit der Flamme und Höhe des Preises liessen ihn darauf zur Carburirung des Wasserstoffgases und Leuchtgases übergehen, indem das Gas vor dem Eintritt in den Brenner an jeder Laterne ein Gefäss mit schweren Kohlenwasserstoffen passirt. So wurden die Boulevards zwischen Rue Drouot und Rue Scribe mit 70 Sauerstoffbrennern beleuchtet. Auch diese Methode ward aufgegeben, um die Bereitung eines sehr kohlereichen Gases an Stelle des gewöhnlichen Leuchtgases zu unternehmen und dieses mit Sauerstoff zusammen zu verbrennen. In dieser neuen Form trat das Verfahren dem Besucher der Wiener Ausstellung am Kaiserin-Elisabeth-Westbahnhof entgegen.

---

[1]) Morton, Journal of the Franklin Institute LIII, LIV, LV; siehe auch Vogel am angeführten Ort.

[2]) Deutsche Gewerbezeitung 1867, 18; siehe auch Vogel a. a. O.

[3]) Gebrannte Zirkonerde mit borsäurehaltigem Wasser angeknetet und bei Rothgluth in eisernen Formen gebrannt, s. Philipps a. a. O.

Einem ungedruckten Berichte, den Herr Karl Haase, Betriebsdirector der vierten Berliner Gasanstalt, der Direction des städtischen Erleuchtungswesens über diesen Versuch erstattete, dürfen wir folgende lebhafte Schilderung entnehmen.

„Der Anblick der Parkanlagen des Elisabeth-Bahnhofes und der Bahnhofsabtheilungen, welche mit vereinigtem Steinkohlen- und Sauerstoffgas beleuchtet werden, ist höchst überraschend. Der Lichteffect, welchen die kleinen bläulichen Laternenflammen hervorbringen, ist ein ganz eigenthümlicher, mit dem keine andere Beleuchtungsart vergleichbar ist. Das Grün der Bäume und Sträucher erscheint lebhafter, die Farben der Anzüge sind glänzender und vor Allem erscheinen die Gesichter der Personen klarer, überhaupt tritt jeder Farbenunterschied und jede Form fast so genau wie bei hellem Tageslicht hervor, und trotzdem wird das Auge in keiner Weise ermüdet. Dieser günstige Eindruck, welchen man zuerst in den Parkanlagen empfängt, wird noch gesteigert, wenn man in den sehr grossen Wartesaal der II. Classe tritt und hier alle Gegenstände, selbst die geringsten Details der decorativen Ausschmückung bei den kleinen Flammen zweier nur mässiger Kronleuchter, auf das Deutlichste hervortreten sieht."

„Den grössten Eindruck in Bezug auf die Wirksamkeit der neuen Beleuchtungsart empfängt man aber, wenn man in die Abfahrtshalle tritt. Hier hatte man, um den Unterschied recht hervortreten zu lassen, den dem Beobachter für gewöhnlich zugänglichen Perron, welchen das abfahrende Publicum benutzt, mit schwerem Gase unter Zuführung von Sauerstoffgas beleuchtet, jedoch nur halb so viel Flammen angezündet, als auf dem gegenüberliegenden Perron, wo das alte Gas unter Zuführung von Sauerstoff brannte. Trotz der doppelten Zahl der Flammen und trotz der guten Qualität des 24 Kerzen starken Leuchtgases erschien der nach der neuen Methode erleuchtete Raum unweit glänzender, ja man konnte sogar in dem letzteren den Schatten der Wandarme und selbst der russenden Flamme auf der hellgestrichenen Wand wahrnehmen."

Trotz dieses günstigen Eindruckes erklärt jedoch der Bericht des Herrn Haase auf Grund sehr eingehender Betrachtungen das neue Doppelgas, welches in zwei Röhrenleitungen zugeführt wird, für ungeeignet für den allgemeinen Privatgebrauch unter anderem aus folgenden Gründen. Der Vortheil seiner Helligkeit wird mehr als aufgewogen durch den Preis, der in Berlin, auf gleiche Leuchtkraft berechnet, das Doppelte des gewöhnlichen Gases betragen werde; der Consument werde nicht im Stande sein, die wechselnde Regulirung der Hähne richtig zu leiten; der Sauerstoff werde sich durch lange Röhrenleitungen verschlechtern; die Reparaturen der Doppelleitungen müssten bedeutend sein u. a. m. Nur für manche öffentlichen Gebäude, für Modemagazine und einige andere Zwecke werde das neue Verfahren sich eignen; aber es werde unmöglich sein, für diesen beschränkten Zweck eine dreifache

Röhrenleitung zu unterhalten. Diese Urtheile stehen diametral denen von Schiele gegenüber, welcher das neue Beleuchtungsverfahren warm empfiehlt [1]), aber sie stimmen sehr nahe überein mit denen, welche le Blanc etwa ein Jahr früher in einem Bericht [2]) der städtischen Gasverwaltung von Paris gegenüber ausgesprochen hatte.

Dieser Bericht ging aus ausführlichen Untersuchungen der Herren Péligot, Lamy, Troost, de Mondésir und le Blanc hervor, welche der Seinepräfect im Jahre 1869 zu einer Commission vereinigt hatte. — Dieselben unternahmen Prüfungen des Verfahrens auf dem Opernplatz sowohl wie im Innern des Laboratoriums, indem sie gewöhnliches Gas, Boghead-Gas, und mit flüssigen Kohlenwasserstoffen nach verschiedenen Systemen gesättigtes Gas mit etwa der Hälfte seines Volumens an Sauerstoff in verschiedenen Brennern verbrannten. Sie kamen zu der Entscheidung, dass auf gleiche Lichtstärken berechnet das Tessié du Motay'sche Verfahren fast immer kostspieliger, meist doppelt so theuer sei, als die gewöhnliche Beleuchtung. Nur in einem Falle, wo die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Boghead-Kohle in der Weise zum Carburiren benutzt wurden, dass man sie nach dem Levêque'schen Verfahren von Dochten aufsaugen liess, über welche das Gas strich, ergab sich, und zwar nur bei Benutzung grosser Brenner, also Erzeugung grosser Lichtmengen, dass der Preis des neuen Verfahrens doppelt so wohlfeil erschien, als der der gewöhnlichen Beleuchtung. Hierbei nahm man jedoch alle Voraussetzungen an, welche die Gesellschaft Tessié du Motay über den Preis des Sauerstoffs, der Carburirung u. s. w. mittheilte. In Wahrheit stellte sich aber heraus, dass bei diesem Versuche 1 cbm Gas nicht 50 g flüssige Kohlenwasserstoffe aufnahm wie die Gesellschaft es angab, sondern 266 g, wodurch die Oekonomie mindestens fraglich wurde. Was die Lichtstärke anlangt, so gelang es, sie auf die drei- bis siebenfache Höhe der Leuchtgasflammen zu bringen. Aber Bogheadgas kann in passenden Brennern auch ohne reinen Sauerstoff die dreifache Lichtmenge liefern und für die meisten Zwecke wird zudem grosse Intensität des Lichts nicht gewünscht, vielmehr durch passende Glocken oder Schirme bis um 30 p.C. vermindert.

Die Commission kam deshalb zu der Entscheidung, der Municipalität von Paris abzurathen eine Sauerstoffröhrenleitung zu gestatten: es vielmehr der Gesellschaft zu überlassen, den verhältnissmässig wenigen Personen, welche ein intensives Licht bedürfen, Sauerstoff und kohlereiches Gas in transportablen Gasometern zu liefern.

Die in Brüssel erreichten Resultate stellten sich nicht günstiger. Die Sauerstoffbeleuchtung ward hier im letzten Jahre in einigen Kaffee-

[1]) Schiele, Journal f. Gasbeleuchtung. Januar 1873. [2]) Rapport de M. Felix le Blanc sur le nouvel éclairage oxhydrique. Paris 1872. Kurze Auszüge im Journal f. Gasbel. 1872, 641.

häusern sowie in der Passage St. Hubert kurze Zeit lang versucht und der angeführten Uebelstände wegen wieder verlassen [1]). In Wien dauerte im April 1874 die Sauerstoffbeleuchtung des Westbahnhofes allerdings noch fort; weitere Propaganda hatte jedoch auch dort das System nicht gemacht, zumal das bläuliche mondscheinartige Licht trotz seiner Intensität und oben gerühmten Schönheit unbefriedigt liess [2]).

Die Jury der Wiener Ausstellung nahm die Sauerstoffbeleuchtung auf dem Westbahnhof in Augenschein. Im Ausstellungsgebäude selbst war die Sauerstoffindustrie nicht repräsentirt.

Sollten weitere Erfahrungen die obigen Urtheile bestätigen, so wäre der Sauerstoffindustrie damit ihre heutige Grundlage genommen. Denn wo sie sich zu entwickeln begann, geschah es allein in der Hoffnung auf die Verwendung des Sauerstoffs für Beleuchtungszwecke.

Manche der angeführten Nachtheile, zumal die Kosten der Röhrenleitung, sind umgangen in der Einrichtung, welche Philipps [3]) der Sauerstoffbeleuchtung zu geben wünscht. Dieselbe beruht auf Lampen (verfertigt von Georg Berghausen in Köln), welche ein Oelbehälter mit sehr schwerem naphthalinhaltigen Theeröl speist, während in die Mitte des Dochtes Sauerstoff eingeführt wird. Ob aber zu Gunsten dieser Einrichtung grosse Städte auf die Vortheile der Gasbeleuchtung verzichten würden, ob deshalb dieselbe in grossen Dimensionen zur Ausführung kommen kann, bleibt sehr dahingestellt.

Hoffen wir um so mehr, dass die Sauerstoffindustrie in der Metallurgie ihre rettende Verbündete finden wird.

In der Medicin hat sie eine solche nicht erworben. Pereira's Aussprüchen [4]) ist trotz mancher neueren Anpreisung der Heilkräfte des Sauerstoffs nach dem Urtheile Sachverständiger [5]) bis heute nicht viel Wesentliches hinzuzufügen. Mögen sie deshalb hier ihren Platz finden.

„Bald nach Entdeckung des Sauerstoffgases war man für die therapeutische Anwendung desselben sehr eingenommen. Man leitete verschiedene Krankheiten, z. B. den Scorbut, von einem Mangel desselben im Körper ab und benutzte es daher in vielen Fällen, wo es auch, wie man anfangs versicherte, glänzende Erfolge zeigte. In England wurde es von Beddoes [6]) und Hill angewendet. Letzterer sagt, dass er es bei Asthma,

---

1) Briefliche Mittheilung vom 14. April 1874 von Herrn Melsens, Professor der Chemie in Brüssel, an Herrn A. W. Hofmann. 2) Mündliche Mittheilung von Herrn Hofrath Hlasiwetz, Professor der Chemie am Polytechnicum zu Wien. 3) Philipps, Der Sauerstoff. Berlin 1871, 46. 4) Pereira, Heilmittellehre, deutsch von Buchheim, I, 217. 5) Mündliche Mittheilung von Herrn Professor Oscar Liebreich.

6) Considerations on the use of factious airs and on the manner of obtaining them in large quantities by F. Beddoes and J. Watt. Bristol 1794—95. Bekanntlich ward 1798 in Bristol ein „pneumatisches Institut“ errichtet, in welchem Gase auf ihre Heilkraft geprüft wurden und Humphrey Davy die Wirkung des Stickoxyduls entdeckte.

Schwäche, Geschwüren, Brand, Tumor albus und scrofulösen Knochenkrankheiten nützlich gefunden habe. Von diesen Ansichten ist man jedoch aus chemischen sowohl wie aus physiologischen Gründen wieder zurückgekommen."

„Bei Asphyxie durch Luftmangel oder durch Einathmen schädlicher Gase kann das Einathmen von Sauerstoffgas wohl nützlich sein. Aus demselben Grunde hat man es auch bei Krampfasthma mit Erstickungsgefahr einathmen lassen. Allein es ist, wo es wahrscheinlich nicht einmal aufgenommen werden kann, höchstens nur ein Palliativum und kann durchaus nicht neuen Anfällen vorbeugen. Berücksichtigt man bei der Anwendung des Sauerstoffs die früher besprochene physische Wirkung desselben, so wird man wohl leicht finden, dass in den meisten Fällen, wo Sauerstoff eingeathmet wurde, derselbe nichts helfen konnte, und dass überhaupt von der therapeutischen Anwendung desselben nur in wenigen Fällen etwas und auch hier nur wenig zu erwarten ist."

Dies hindert nicht, dass ein in Berlin kürzlich eröffnetes Inhalatorium Sauerstoff zu 6 Sgr. den Cubikfuss (20 Rmk. pr. cbm) und Sauerstoffwasser die Flasche zu $1^1/_2$ Sgr. (15 Pfennigen) verkauft. Da Wasser von 0° nicht 4 p.C. seines Volums absorbirt, enthält eine halbe Literflasche also nicht 20 cbcm oder 0·0017 g dieses Gases! Dass von einer solchen Dosis Wirkung erwartet werden kann, erscheint unverständlich.

So wie Reisenden concentrirte Nahrungsmittel empfohlen werden, ist Denjenigen, welche die höchsten Bergspitzen ersteigen oder mit Luftballons Höhen erreichen wollen, in welchen die Verdünnung der Atmosphäre ihnen gefährliche Beschwerden verursacht, als concentrirtes Athemmittel Sauerstoff angerathen worden [1]). P. Bert [2]) hat sich und Andere in passenden Apparaten Luftverdünnungen ausgesetzt, welche diejenigen der höchsten bisher erreichten Höhen bei Weitem übersteigen. Athemnoth und Erstickungserscheinungen, wie sie bei einem Barometerstand von 300 bis 250 mm auftraten, wurden nach ihm durch einen Athemzug reinen Sauerstoffs sofort gehoben. Verdünnung desselben mit atmosphärischer Luft erwies sich vortheilhafter als das reine Gas und auf einer Luftschifffahrt, welche Croce Spinelli und Sivel am 22. März 1874 von Paris aus unternahmen, führten sie derartige Gemenge, welche 45 und 75 p.C. Sauerstoff (also 55 und 25 p.C. Stickstoff) enthielten, mit sich. Sie vermochten mit Hilfe dieses Athemmittels in Höhen von mehr als 6000 m mit Musse und ohne körperliche Beschwerde werthvolle physikalische Beobachtungen anzustellen [3]), und wenn es auch Glaisher gelungen ist, ohne dieses Hilfsmittel noch grössere Höhen

[1]) So von Fonvielle (La Science en Ballon. Paris 1869) etc. [2]) Bert, Compt. rend. 1874, 911. [3]) Compt. rend. 1874, 946.

zu erreichen, so ist doch wohl durch den Sauerstoff das Mittel geboten, bisher noch unerreichte Luftschichten zu erforschen.

Die physiologischen Anwendungen des Sauerstoffs leiten uns naturgemäss hinüber zu der Modification desselben, welche den Namen Ozon führt.

Denn auch an diese knüpften sich zunächst weitgehende therapeutische Hoffnungen.

Ozon.

Mit grossen Erwartungen ward von der Medicin und Industrie die Entdeckung begrüsst, welche Schönbein im Jahre 1840 veröffentlichte, nach welcher der eigenthümliche phosphorige bei der Elektrolyse des Wassers auftretende Geruch dem dabei entwickelten Sauerstoff zukomme, und dieser Sauerstoff stärker oxydirende Eigenschaften besitze, als der gewöhnliche. Schönbein nannte dieses riechende Princip Ozon (von ὄζειν, riechen), und er bemerkte sein Auftreten, was dem Geruche nach 1785 schon v. Marum gethan hatte, auch in der Nähe des Conductors einer in Thätigkeit begriffenen Elektrisirmaschine. Später fand er, dass es sich ebenfalls bei langsamer Verbrennung des Phosphors bilde, ja dass die Atmosphäre sehr wahrnehmbare Spuren davon enthalte. Bald mehrten sich die Beobachtungen seines Auftretens ausserordentlich. Schönbein und Andere fanden, dass die Superoxyde des Silbers, Bariums und Wasserstoffs unter dem Einfluss der Schwefelsäure stärker oder weniger stark ozonisirten Sauerstoff entwickeln, und dass auch dem mangansauren, übermangansauren und überjodsauren Kalium (dem letzteren nach Rammelsberg) dieselbe Eigenschaft zukomme. Schütteln der Luft mit Quecksilber oder mit feinvertheilten edlen Metallen sowie mit Glaspulver [1]) ward als ein Mittel zur Ozonisirung erkannt. Die ätherischen Oele, namentlich Terpentinöl, zeigten dieses Vermögen in hohem Grade. Man entdeckte Ozon in dem Luftstrom einer Gebläsemaschine und in dem Sauerstoff, welchen die Pflanzen ausathmen.

Das Mittel zu diesen Entdeckungen ward, abgesehen davon, dass schon ein Theil Ozon in 500000 Luft ihr den eigenthümlichen Geruch ertheilt, in den folgenden Reactionen gefunden.

Aus Jodkalium scheidet Ozon Jod ab, indem gleichzeitig Jodsäure und Kaliumsuperoxyd entstehen und die Lösung nach der Entfernung

[1]) Andrews, Nature 1874, 365.

des Jods alkalisch reagirt. Das freie Jod wird leicht mit feuchtem Stärkepapier, das freie Kali oder Kaliumsuperoxyd durch Lakmus nachgewiesen. Ozon entfärbt Indigo und färbt frisch bereitete Guajaktinctur tief blau, bräunt Papiere, welche mit Manganoxydulsalzen oder mit Thalliumoxydulsalzen getränkt sind, durch Ausscheiden höherer Oxyde, oxydirt Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur, und verwandelt Silber in schwarzes Silbersuperoxyd. Mit Thalliumoxydul getränktes dem Ozon ausgesetztes Papier bläut Guajaktinctur und Jodkaliumstärke noch bevor es gebräunt wird. Nicht immer ward beachtet, dass die Reactionen auf Indigo, Guajak und Jodkaliumstärke auch von Chlor und von salpetriger und unterchloriger Säure hervorgebracht werden und zuweilen ist deshalb als Ozonwirkung angesprochen worden, was der eine oder andere dieser Körper veranlasst hatte.

Auch über die Natur des Ozons schwankten die Ansichten lange hin und her. Mehr als ein ausgezeichneter Chemiker glaubte, dass Wasserstoff in seine Zusammensetzung eintrete. Marignac und de la Rive vertraten die entgegengesetzte Ansicht, welche erst 1863 durch Soret endgültig bewiesen wurde. Worin der Grund der Verschiedenheit des Ozons vom Sauerstoff begründet sei, wurde darauf allmählich klar. Den ersten Anhalt gewährte die Beobachtung von Andrews und Tait, dass ozonisirter Sauerstoff beim Erhitzen auf 270° in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird und dabei sein Volumen vergrössert, sowie dass gewöhnlicher Sauerstoff, durch geräuschlose elektrische Entladungen ozonisirt, an Volumen abnimmt. Dieser Abnahme des Volumens entspricht die Menge des vom Jodkalium absorbirten activen Sauerstoffes, so dass, wenn das Volum durch Ozonisirung sich um $\frac{1}{n}$ verringert, auch $\frac{1}{n}$ des ozonisirten Sauerstoffs von Jodkaliumlösung absorbirt wird. Ozon erschien hiernach zweifellos als condensirter Sauerstoff. Odling's Hypothese, dass diese Condensation ein Drittel betrage, das Molecül des Ozons also um die Hälfte grösser als das des gewöhnlichen Sauerstoffs, sein Moleculargewicht mithin $O_3 = 48$, verglichen mit dem des Sauerstoffes $O_2 = 32$ sei, ward durch annähernde Versuche von Soret 1865, sehr scharf von Sir Benjamin Brodie [1]) 1871 bewiesen. Soret fügte die Entdeckung hinzu, dass ätherische Oele, namentlich Terpentinöl und Zimmtöl, die ganze Menge des gebildeten Ozons, also nicht $\frac{1}{n}$ sondern $\frac{3}{n}$ absorbiren.

Im reinen Zustande ist das Ozon niemals erhalten worden.

Alle chemischen Methoden sowie die Elektrolyse des Wassers liefern es nur in sehr geringer Menge, weil nicht nur reducirende, sondern selbst oxydirende Substanzen, alle Superoxyde zum Beispiel, das Ozon

[1]) Brodie, Lond. R. Soc. Proc. XX, 472. 1872. Odling, The history of Ozone, Proceedings of the Royal Institution 1872.

in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandeln. Das Beispiel des Bariumsuperoxyds macht dies in der folgenden Gleichung klar:

$$O_3 + BaO_2 = 2O_2 + BaO.$$

Kork- und Kautschukverbindungen sollten deshalb für Ozonapparate ihrer Oxydirbarkeit wegen nicht verwendet werden. Auch der elektrische Funke übt die nämliche Ozon zerstörende Wirkung aus. Als bestes Mittel zur Ozonherstellung ist deshalb die geräuschlose Entladung in mit Sauerstoff gefüllten Inductionsröhren mit Hilfe eines Ruhmkorff'schen Apparates zu empfehlen. Die grösste Contraction, welche Andrews und Tait in so behandeltem Sauerstoff beobachteten, belief sich auf $^1/_{12}$. Dies entspricht nach dem Gesagten einer Umwandlung von einem Viertel des angewandten Sauerstoffs in Ozon.

Ein derartiges Instrument einfacher Construction ist von Werner Siemens [1]) im Jahre 1857 beschrieben worden. Vermeintlichen neuen Erfindern (namentlich Houzeau) gegenüber hat Brodie [2]) vor Kurzem die Rechte dieses ausgezeichneten Physikers hervorgehoben. Eine wenig zerbrechliche Form gab Wills [3]) dem Instrument und in dieser Abänderung haben englische Mechaniker, Tisley und Spiller [4]), dasselbe kürzlich in den Handel gebracht. Es hat den Vortheil, durch hindurchfliessendes Wasser gekühlt werden zu können. Da Siemens die Anwendung möglichst dünner Glasröhren empfahl, so bleibt noch zu erproben, ob die solidere Form nicht eine Verringerung der Ozonmenge im Gefolge hat.

Siemens' Instrument besteht im Wesentlichen aus zwei concentrischen Glasröhren mit Stanniolbelegung der inneren Röhre an der inneren, der äusseren an der äusseren Wand. Die innere Röhre ist am einen Ende geschlossen und so in die äussere Röhre eingeschmolzen, dass ein Zwischenraum zwischen ihnen bleibt. Die äussere Röhre ist an einem Ende zu einem dünnen Ansatzrohr ausgezogen; ein ähnliches ist am anderen Ende angelöthet. Im Zwischenraum circulirt Sauerstoff. Bringt man nun die Drahtenden des Ruhmkorff'schen Apparats mit dem Zinnbelag der beiden Röhren in Contact, so beginnt der Zwischenraum zu leuchten und der in ihm befindliche Sauerstoff wird ozonisirt.

Rumine [5]) hat in England, Löw [6]) in Frankreich 1872 ein Patent darauf erhalten, Ozon durch Einblasen kalter Luft in die Bunsen'sche Flamme zu erzeugen. Ueber den Erfolg dieses Verfahrens liegen keine Angaben vor.

Ein in England gelöstes und sehr unklar gefasstes Patent, Ozon durch Kochen von Seetang darzustellen [7]), mag nur der Curiosität halber

---

[1]) Siemens, Pogg. Ann. CII, 120. [2]) Brodie, Nature. 18. Febr. 1874.
[3]) Wills, Ber. Chem. Ges. VI, 769. [4]) Nature. VIII (1873), 148.
[5]) Rumine, Ber. Chem. Ges. V, 123. [6]) Löw, Ber. Chem. Ges. V, 740.
[7]) Ber. Chem. Ges. V, 543.

erwähnt werden, ebenso die Gläubigkeit, mit welcher danach bereitete sogenannte „Ozonbäder“ trotz oder wegen ihres hohen Preises Abnahme finden. Jedenfalls ergiebt sich, dass eine industrielle Darstellungsmethode von Ozon bisher noch ein unerfülltes Desideratum ist.

Nur der höchste Zweig der Industrie, derjenige, für welchen mit Recht kein Preis zu theuer erachtet wird, weil sein Object die Gesundheit ist, die Medicin, hat die bisherigen Methoden für genügend erachtet, um das Ozon in ihr Bereich zu ziehen. Diesem Bestreben lag die von Schönbein gemachte Beobachtung zu Grunde, welche Andrews seither ausser Zweifel gestellt hat [1]), dass die Luft der Städte und selbst gut ventilirter Zimmer auf dem Lande kein Ozon enthalte, welches sich dagegen in der freien Landluft immer nachweisen lässt, und die allerdings unbewiesene Vermuthung Schönbein's vom Zusammenhang der Epidemien mit Ozonmangel.

Besonders ist neuerdings Lender für die medicinische Verwendung des Ozons und seine Wirksamkeit eingetreten, indem er Ozoninhalationen und den fortgesetzten Gebrauch von Ozonwasser gegen Tuberculose, Gelenkrheumatismus, Glaucom, Asthma, Gicht u. s. w. empfiehlt [2]). Dass seine Bemühungen die Zustimmung des ärztlichen Publicums nicht gefunden haben, ergiebt sich aus einer Discussion der Berliner medicinischen Gesellschaft, die am 29. October 1873 unter dem Präsidium von Langenbeck's stattfand [3]) und in welcher diese Methode ausser Lender nicht einen Vertheidiger fand, wohl aber lebhaften Widerspruch erfuhr. O. Liebreich führte dort namentlich an: Das Ozon sei so leicht zersetzlich, dass es unmöglich sei, dasselbe ins Blut überzuführen; dasselbe werde schon auf dem Wege zu den Respirationsorganen zersetzt; Inhalationen davon seien also reine Sauerstoffeinathmungen, und zur Desinfection von Krankenzimmern gebe es einfachere und bessere Mittel. Zu erwähnen bleiben hierbei immerhin die Beobachtungen Schöne's [4]) und Houzeau's [5]), dass nach Manipulationen mit Ozon den Händen, sowie Kleidern aus Flanell oder anderen Geweben der Geruch des Ozons längere Zeit anhaftet: seine Zersetzung also keine augenblickliche zu sein scheint.

Dass die physiologische Wirkung stark ozonisirten Sauerstoffs eine sehr bedeutende ist, ergiebt sich aus neuen Versuchen von Dewar und MacKendrick [6]). Durch Induction ozonisirter Sauerstoff, welcher höchstens 10 p.C. Ozon enthielt, tödtete kleine Thiere, welche man darin athmen liess, Kaninchen, Mäuse und kleine Vögel, die beiden

---

[1]) Andrews, Nature 1874, 366. [2]) Lender, Göschen's Deutsche Klinik 1872 u. 1873. [3]) Klinische Wochenschrift 1873, 588, 589. [4]) Schöne, Ber. Chem. Ges. 1873, 1226. [5]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] XXVII 16. [6]) Dewar u. Mac Kendrick, R. Soc. Edinb. Proc. Session 1873—1874.

letzteren in 20 Minuten. Die Respiration ward dabei verlangsamt, der Puls geschwächt und das Blut fand sich in allen Körpertheilen in venöses verwandelt. Diese auffallende Erscheinung erklären die Beobachter durch das hohe Vol.-Gew. des Ozons (24), welches dasjenige der Kohlensäure (22) noch übertrifft und darum die Diffusion der Kohlensäure aus dem Blute verzögert. Die reizende Wirkung des Ozons auf die Schleimhaut und sein zerstörender Einfluss auf Gewebe ist von diesen Beobachtern ebenso wie von früheren erkannt worden. Redfern glaubte 1857 zu beobachten, dass Sauerstoff mit $^1/_{240}$ Ozongehalt kleine Thiere bereits in 30 Secunden tödte, unter Congestion und Emphysem der Lunge nach Ausdehnung der rechten Herzkammer [1].

Eine Ozonindustrie für medicinische Zwecke ist von Lender ins Leben gerufen worden. Dieselbe kündigt ohne die Methode der Bereitung und die Stärke der Ozonisation zu nennen, durch die Berliner Firma Krebs, Kroll & Co. Ozoninhalationen zu 6 Sgr. den Cubikfuss (20 Rmk. pr. cbm.) ozonisirten Sauerstoffs und Ozonwasser je nach der „Concentration" (!) zu 5 bis 10 Sgr. ($^1/_2$ bis 1 Rmk.) die Flasche an. Dieses Ozonwasser ward von Carius sehr sorgfältig geprüft [2]. Es ergab sich das allerdings sehr ungünstige Resultat, dass in 1000 g 0·0087 bis 0·0095 g, oder weniger an Gewicht als $^1/_{1000}$ p.C. Ozon vorhanden sei. Chlor und unterchlorige Säure waren nicht anwesend. In käuflichem Ozonwasser behaupten dagegen Behrens und Jacobsen [3]) nichts als unterchlorige Säure gefunden zu haben. Nach Carius Versuchen ist der Absorptionscoëfficient des Ozons in Wasser ein so geringer, dass die obige Ziffer der höchstmöglichen sehr nahe kommt.

Wie gross der Einfluss einer wohlfeilen Ozonquelle für die Industrie sein würde, geht genügend daraus hervor, dass dieser Körper im Entstehungszustande Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt. Die Anwesenheit der letzteren im Gewitterregen wird seit lange auf diese Thatsache zurückgeführt. Es würde somit die Ozonindustrie nichts Geringeres in sich schliessen, als die Synthese dieser wichtigen bisher nur dem Salpeter entlehnten und darum kostspieligen Mineralsäure.

Dass wir in der Rasenbleiche und in der Desinfection mittelst ätherischer Oele unwillkürlich seit lange von dem Ozon Gebrauch machen, welches durch das Wachsthum des Grases und durch die Oxydation der Kohlenwasserstoffe erzeugt wird, ist nur geeignet, den Wunsch nach einer technischen Ozonbereitung zu erhöhen. Auf einer solchen beruht schon jetzt die Elfenbeinbleiche wie sie seit etwa 1850 in der Meyer'schen Stockfabrik zu Hamburg und seither an verschiedenen Orten in ausgedehntem Betriebe steht. Das Elfenbein wird dabei wochen-

---

1) Andrews, Lecture on Ozone, Nature 1874, 366. 2) Carius, Ber. Chem. Ges. V, 520 u. VI, 806. 3) Behrens u. Jacobsen, Vierteljahrsschrift f. pr. Pharm. von Wittstein. XXII, 230 (1873).

lang unter Photogen oder andere flüchtige Oele getaucht, starkem Sonnenlicht und Luft ausgesetzt, wobei die letztere ozonisirt wird und bleicht.

Das erste Patent auf Anwendung des Ozons ward vor Kurzem in England ertheilt. Um ohne Gährung aus Alkohol Essigsäure zu bilden, behaupten die Erfinder[1]) Ozon, mittelst Durchblasens von Luft durch eine Flamme erhalten, einfach mit ausfliessendem Alkohol in Berührung zu bringen. Eine technische Prüfung des Verfahrens liegt bisher nicht vor.

Wasserstoff.

Von drei Eigenschaften, welchen der Wasserstoff seine industriellen Anwendungen verdankt, sind zwei so scharf ausgesprochener Natur, dass sie sich den frühesten Beobachtern aufdrängen mussten. Es galt ihnen als das brennbare Princip „der flüchtige Sulfur" [2]), Späteren als das lang gesuchte Phlogiston [3]), oder doch als die „entflammbare Luft", von der alle anderen brennbaren Gase nur Abarten seien. Die Neuzeit präcisirte diese bis dahin unklare Erkenntniss, indem sie dem Wasserstoff die grösste Verbrennungswärme zuerkannte und damit das Vermögen, die stärksten Wärme- und Lichtgrade zu erzeugen. Technisch wurden diese Eigenschaften schon frühzeitig benutzt.

Auch das geringe Volumgewicht des Wasserstoffs entging den ersten Beobachtern nicht. Kaum wägbar erregte er die Idee der Imponderabilien, und wie die Verbrennungswärme, so sollte auch die specifische Leichtigkeit des Wasserstoffes bald in auffallender Weise verwerthet werden.

Eine dritte Eigenschaft desselben ist verborgenerer Art. Zuweilen Farben zerstörend, häufig aber ohne glänzende und rasch in die Augen springende Erscheinungen herbeizuführen, vermag der Wasserstoff im Entstehungszustande viele Verbindungen einzugehen, deren das freie Element unfähig ist. Chlor, Sauerstoff und andere Elemente löst es aus ihren Verbindungen los und vertritt ihre Stelle, oder es lagert sich an ungesättigte Verbindungen an, indem es die darin vorhandenen Lücken ausfüllt. Von dem allergrössten Einfluss auf die jüngste Entwickelung der Chemie ist diese Eigenschaft auch für die Technik von weittragender Bedeutung geworden. Ohne dieselbe zu kennen, hat man unbewusst seit undenklichen Zeiten von ihr Gebrauch gemacht. Denn auf ihr beruht die Umwandlung des Indigblaus durch die Küpe in Indigweiss und also einer der ältesten und wichtigsten Zweige der Färberei.

---

[1]) Turner u. Vanderpool, Ber. Chem. Ges. VI, 1553. [2]) Lemery, Mémoires de l'Académie 1700. Kopp, Gesch. d. Chem. III, 265. [3]) Cavendish (1766).

Im Jahre 1842 gelang Zinin die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin mittelst Wasserstoffs im Entstehungszustande, durch welche er ein Gebiet von ungeahnter Grösse der Industrie erschloss.

Es folgte die Aera der künstlichen Farbstoffe.

Bald erkannte man, dass viele derselben die Eigenschaft des Indigblaus theilten, durch Wasserstoff entfärbt zu werden, und so führte man für den Zeugdruck als Enlevage Zinkstaub ein, welcher durch Erzeugung von Wasserstoff von damit bedruckten Stellen des zu färbenden Stoffes künstliche Farbstoffe, z. B. Fuchsin [1]), fernhält.

Eine Reihe merkwürdiger Beobachtungen lehrte jedoch, dass die Art der Wasserstoffentwickelung nicht gleichgültig für die Hydrogenirung sei. Während Schwefelammonium und während Säuren unter dem Einflusse von Metallen so viel Wasserstoff an Nitrobenzol abtreten, dass daraus Anilin entsteht, bleibt bei Anwendung anderer Wasserstoffquellen die Reaction auf halbem Wege stehen, und es bilden sich intermediäre Producte.

Somit entzieht sich denn auch der Wasserstoff im Entstehungszustande der allgemeinen Betrachtung, und seine technischen Anwendungen werden an besonderen Stellen dieses Berichtes getrennt näher besprochen.

Wir kehren deshalb zunächst zu den Anwendungen des Wasserstoffs als Quelle von Wärme und Licht zurück. Wie aus Saron's Versuchen sich das Knallgasgebläse in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelte, wie Deville und Debray es in der Mitte des jetzigen in die Platinindustrie einführten, ist in dem Abschnitte über den Sauerstoff kurz berichtet worden. Mit Luft gemengt ist in den Händen von Desbassains de Richemont seit 1838 [2]) Wasserstoff das Mittel geworden, um Bleiplatten mit Blei an einander zu löthen, und so der Schwefelsäurefabrikation das Fundament ihrer Entwickelung: haltbare Bleikammern von beliebigem Umfang, zur Disposition zu stellen. Wenn da, wo Leuchtgas leicht zu haben ist, dieses Brennmaterial den Wasserstoff für Bleilöthung verdrängt hat, so sind viele Schwefelsäurefabriken doch nicht im Bereich von Gasanstalten, und in ihnen ist deshalb die Wasserstofflöthung beibehalten worden. Dasselbe gilt für die Anwendung des Wasserstoffs zur Selbstlöthung anderer Metalle und Legirungen, welchen Winkler in seinem überzeugenden bereits oben (S. 13) angeführten Aufsatz eine grosse Zukunft vorhersagt. In neuester Zeit hat man auch für die Borsäuregewinnung in Italien Bleipfannen mit Selbstlöthung eingeführt und zahlreiche Feuersbrünste, namentlich

[1]) Die Umwandlung der gefärbten Rosanilinsalze in farblose Salze des Leukanilins durch Zink und Salzsäure lehrte A. W. Hofmann 1860 kennen. R. Soc. Proc. XII, 2. Die obige Anwendung rührt von Durand her, s. Schützenberger, Traité des matières colorantes I, 491.

[2]) Karmarsch, Geschichte der Technologie, 380.

die der Kathedrale von Canterbury im Jahre 1871 und die des Alexandra-Palastes in Muswellhill bei London im letzten Jahre, welche nachweislich durch Kohlenpfannen veranlasst worden sind, die zur Löthung von Bleirinnen dienten, haben in England zu Vorschlägen geführt, auch die Löthung der Bleidächer und Bleiröhren mit Wasserstoff vorzunehmen.

Wie weit der Wasserstoff anderen Brennmaterialien überlegen ist, geht am besten aus der folgenden Zusammenstellung hervor. Durch Verbrennung im Sauerstoff entwickelt nach Favre und Silbermann's Versuchen ein Gramm der folgenden Substanzen die danebenstehende Anzahl von Calorien (d. h. erwärmt um 1 Grad die danebenstehende Anzahl von Kilogrammen Wasser) [1].

Wasserstoff 34·462, Holzkohle (zu Kohlensäure verbrennend) 8·080,
Kohlenoxyd 2·403, Grubengas . . . 13·063, Aethylen . 11·858,
Terpentinöl 10·852, Stearinsäure . . 9·716, Aether . . . 9·028,
Alkohol 7·184.

Die Temperatur der Flamme ist jedoch nicht allein von der Verbrennungswärme abhängig. Die Dichtigkeit der verbrennenden Substanz und die specifische Wärme der Verbrennungsproducte kommt hier wesentlich mit in Betracht, und so erklärt sich, dass die Temperatur der Wasserstoffflamme in reinem Sauerstoff etwa 6800°, in Luft etwa 2600°, die Temperatur der Kohlenoxydflamme in Sauerstoff etwa 7000°, in Luft etwa 3000° beträgt [2]), sowie ferner, dass der Rechnung nach ein Volum Wasserstoff (= 1 g) im Stande ist, 205 g Platin zu schmelzen, während dasselbe Volum Kohlenoxyd (= 14 g) 238 g Platin (vom Schmelzpunkt 2000°) zu schmelzen vermag. In der Praxis geht unter den günstigsten Bedingungen, wie sie Deville und Debray bei ihren Untersuchungen über das Platin festgestellt haben, etwa die Hälfte der Wärme durch Leitung an den Ofen und die Umgebung verloren, und die genannten Forscher vermochten darum mit 120 l Wasserstoff und 60 l Sauerstoff nur 1 Kg Platin statt der berechneten doppelten Menge in Fluss zu bringen. Auch mit Leuchtgas kann man unter den festgestellten Umständen Platin schmelzen und raffiniren. Nur für die schwerer schmelzbaren Platinmetalle Iridium und Ruthenium und ihre Legirungen muss an der Wasserstoffflamme festgehalten werden, welche, wenn auch kostspieliger als die des Leuchtgases, wohlfeiler herzustellen ist als die des Kohlenoxydes.

Bei Anwendung von Gasen kann, was die Kohle als Brennmaterial nicht gestattet, das Metall selbst mit der Flamme in Berührung gebracht und so der grosse Wärmeverlust vermieden werden, welcher statthat,

---

[1]) A. Wurtz, Dictionnaire de Chimie I, p. 825, 826. [2]) Debray, Sur la production des températures élevées et sur la fusion du platine, Leçons de Chimie professées en 1861, 65. Paris 1862.

wenn man den Schmelztiegel von aussen erhitzt. Man kann sich ferner bei ihrem Gebrauche in jedem Augenblick von dem Zustand des Metalls durch Augenschein überzeugen. In der Metallurgie der gewöhnlichen Metalle kommen diese beiden Vortheile nicht in Betracht. Die Kohle ist ausserdem nicht allein das wohlfeilste, sondern auch das ausgiebigste Brennmaterial [1]), und die Anwendung des Wasserstoffes als Wärmequelle scheint deshalb auf die Selbstlöthung und auf die Schmelzung der starrsten Platinmetalle beschränkt bleiben zu sollen.

Die Eigenschaft des Platinmoors, Wasserstoff zu entzünden, von welcher Döbereiner in seiner Zündlampe 1823 eine wohlbekannte und vielbenutzte Anwendung gemacht hat, verlor durch die Verbreitung der Zündhölzer in neuerer Zeit an praktischer Bedeutung.

Um so lebhafter und anhaltender war das Interesse, welches der Wasserstoff als Lichtquelle erregte.

Da die Leuchtkraft von der Temperatur abhängt, in welcher ein glühender fester Körper sich befindet, so lag es nahe, mit Hilfe dieses Gases ein intensives Licht zu erzeugen, indem man einen unverbrennlichen Körper darin zum Weissglühen bringt. Hierzu benutzte der schottische Militairingenieur Drummond seit 1826 Cylinder aus Aetzkalk, die im Knallgas erglühten; und nicht nur für geodätische Messungen und Leuchtthürme, welche der Erfinder zunächst in Aussicht genommen hatte, sondern auch für Projectionen mikroskopischer Objecte und photographischer Glasbilder oder Zeichnungen auf Gelatine zum Zwecke der Demonstration in Hörsälen [2]), für Nebelbilder, Chromatropen u. s. w. hat das Drummond'sche Licht weite Verbreitung gefunden. Im amerikanischen Bürgerkriege ward es bei Belagerungen zur Beleuchtung von Forts verwendet [3]), und das brittische Kriegsministerium hat es in Casernen [4]) für grosse Säle und Höfe versucht, wobei es sich wohlfeiler als Gaslicht gestellt haben soll, während in einer Entfernung von 90 m von der Lichtquelle noch die feinste Schrift lesbar war.

Da der Kalk durch den Gebrauch sein Leuchtvermögen theilweise einbüsst, so hat man statt seiner Platindraht, Magnesia und zuletzt Zirkonerde [5]) angewendet.

Die bisher besprochenen Anwendungen der Wasserstoffflamme sind jedoch sämmtlich beschränkter Natur. Um sie in grossem Maassstabe für Strassenbeleuchtung zu verwerthen, verzichtete man auf die Mitbenutzung des Sauerstoffes und suchte nach wohlfeilen Bereitungs-

---

[1]) Die berechnete Temperatur der Kohlenflamme im Sauerstoffgas ist 10000°; hiervon wäre allerdings die unbekannte Wärmemenge abzuziehen, welche durch Dissociation bei dieser Temperatur verloren geht. Siehe Debray, a. a. O.

[2]) Dieser Bericht 14, ferner H. Vogel, Ber. d. Chem. Ges. III, 901. [3]) Wagner, Lehrbuch der Technologie 9. Aufl. II, 377. [4]) Journal of Gaslighting 1869. Daraus in Wagner's Technologie a. a. O. [5]) Siehe oben S. 15.

arten. Hierzu boten sich Felice Fontana's Methoden (vom Jahre 1780)[1]) der Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen sowie durch glühende Kohle dar, und auf die letztere gründete Donnovan gegen 1830 in Dublin seine industrielle Bereitung. Dieselbe ist von vielen Seiten wieder und wieder beschrieben worden mit Modificationen, die sich theilweise auf praktische Apparate, theilweise auf die Verringerung des Gehalts an Kohlenoxydgas beziehen. Die Gegenwart dieses giftigen Gases wurde anfangs mit Recht gegen die Anwendung des „Wassergases" geltend gemacht. Langlois fand, dass das Gemenge, welches er erhielt, indem er in dem Kirkham'schen Apparate Wasserdampf durch eiserne mit glühendem Coke gefüllte Retorten streichen liess, die ziemlich constante Zusammensetzung von 58 bis 60 p.C. Wasserstoff, 19 bis 26 p.C. Kohlenoxyd und 15 bis 20 p.C. Kohlensäure besitze.

Man hat jedoch später gefunden[2]), dass das Kohlenoxyd durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen zu Kohlensäure oxydirt wird, so dass man bei einem Ueberschuss des Dampfes ein verhältnissmässig kohlenoxydfreies Gas erhält, wie es der Zersetzungsgleichung

$$C + 2H_2O = 4H + CO_2$$

entspricht. In dem Wassergas, welches in Narbonne bereitet ward, wo das Gas aus der Retorte austretend mit neuen Mengen stark überhitzten Wasserdampfes durch glühende Röhren geleitet ward, fand Verver[3]) 1858 3·54 p.C. Kohlenoxyd übereinstimmend mit Anderen, die zwischen 2·5 und 5 p.C. darin vorfanden. Im Wassergas von Passy fand Payen 6 p.C. Kohlenoxyd, während er im gewöhnlichen Steinkohlengas durchschnittlich 14 p.C. davon antraf. Hiermit fiel also der oben angeführte Einwand fort.

Die Kohlensäure wird durch Kalkmilch oder vielleicht ökonomischer nach Heurtebise[4]) durch Natron entfernt, welches dabei leicht verwerthbares Bicarbonat liefert.

Fayes[5]) construirte zum Zweck der Beleuchtung von Narbonne einen von ihm Gazogène genannten Apparat, welcher in 24 Stunden 1000 bis 1200 cbm gereinigtes Gas lieferte, dessen Herstellungskosten er ohne den Arbeitslohn und ohne den Preis und Verschleiss des Apparates wie folgt berechnete:

Für 100 cbm Gas wurden verbraucht:

75 Kg Coke à 0·03 Frcs. . . .	2 Frcs.	25 Cent.
55 „ Steinkohlen à 0·025 Frcs .	1 „	37 „
82 „ Kalk	0 „	82 „
	4 Frcs.	44 Cent.

[1]) Mem. Soc. Ital. XV. [2]) Bromeis, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. III, 82, und Dingl. pol. J. CLXIV, 33 (1859). [3]) B. Verver, L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince. Leiden 1858, s. Bromeis a. a. O. [4]) Heurtebise, Dingl. pol. J. CXXCVI, 393 (1867). [5]) Fayes, Génie industriel 1860, 329, Dingl. pol. J. CLIX, 47.

Das Material für den Cubikmeter kostet demnach 4·5 Centimes.

Statt der Wasserzersetzung durch Kohle sind in den letzten Jahren einige andere Processe zur Ausführung gekommen, die Erwähnung verdienen. Von sehr beschränkter Anwendbarkeit ist der von Lenoir [1]) im Jahre 1867 vorgeschlagene Weg, Schwefelbarium durch Wasser zu zersetzen, wodurch schwefelsaures Barium und Wasserstoff gebildet wird, wie es die Gleichung ausdrückt:

$$BaS + 4\,H_2O = BaSO_4 + 4\,H_2.$$

Er ist nur da am Platz, wo die Fabrikation von Bariumsulfat (Permanentweiss) der Hauptzweck, die Wasserstoffgewinnung Nebenabsicht ist, wie es bei Lenoir der Fall war.

Eine werthvolle Veränderung haben Tessié du Motay und Maréchal [2]) in die Industrie eingeführt, insofern sie für Bereitung des Wassergases keinen Dampfkessel nöthig haben und, wie sie behaupten Brennmaterial ersparen, während die Abnutzung der vereinfachten Apparate wesentlich verringert wird. Sie erhitzen Kohle mit Natron, Kalkhydrat oder Barythydrat in eisernen Retorten und zersetzen so das chemisch gebundene Wasser dieser Basen, das von Kohlensäure auf dem gewöhnlichen Wege befreit wird. Dies Verfahren ist von der New-York Oxygen Company zur Ausführung gebracht worden, die in früher besprochener Weise (S. 15) den Cubikfuss Wassergas für den enormen Preis von 2 Cent. (etwa 1 Sgr.) verkauft (d. h. 1 cbm für $3^1/_2$ Rmk.) [3]). Das Gemenge von Kalk und Anthracit wird in ähnlichen Retorten erhitzt, wie sie oben bei Besprechung der Tessié du Motay'schen Sauerstoffbereitung beschrieben worden sind. Die Zersetzung nach der Gleichung:

$$C + CaO + 2\,H_2O = CaCO_3 + 2\,H_2$$

geht bei Rothgluth vor sich und dauert etwa 15 Minuten. Darauf wird durch Einleiten von Dampf über die erhitzte Masse Kalkhydrat zurückgebildet. Erst nach drei Wochen ist die Kohle darin erschöpft und wird durch neue Zufuhr von Anthracit ersetzt.

Dass das Leuchtgas grosse Mengen (30 bis 50 p.C.) freies Wasserstoffgas enthält, und zwar um so mehr davon, je höher die Temperatur der Retorten bei der Bereitung des Gases gesteigert wird, ist eine lange bekannte Thatsache. Tessié du Motay und Maréchal haben gleichzeitig mit Einführung des beschriebenen Verfahrens von dieser Thatsache Gebrauch gemacht, und Kohlengas über glühenden Kalk geleitet, um es in Kohle, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und grosse Mengen von Wasserstoff zu zerlegen. Zu derselben Zeit (1868 und 1869) hat auch E. Vial [4]) diesen Weg eingeschlagen und die Gasausbeute durch „Decarburirung" dabei verdoppelt und selbst verdreifacht.

---

[1]) Lenoir, Wagn. Jahresb. 1867. 219, 259. [2]) Bull. Soc. Chem. 1868. I, 334. [3]) H. Vogel, Ber. Chem. Ges. III, 901. [4]) E. Vial, Génie industriel 1869, Dingl. pol. J. CII, 382.

Schinz [1]) bezweifelt den industriellen Erfolg dieses Verfahrens wegen des Aufwandes an Brennmaterial, während er berechnet, dass die Zersetzung von Wasser mittelst Kohle ein doppelt so wohlfeiles Leuchtmaterial giebt als Steinkohlengas. Auch hierbei scheint jedoch, wie sich bald ergeben wird, die Abnutzung des Apparates unberücksichtigt geblieben zu sein.

Fragen wir zunächst, wie der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Wasserstoff leuchtend gemacht wird, so treffen wir zwei wesentlich verschiedene Methoden an. Die erste derselben beruht auf Vermengung des Wassergases mit Kohlenwasserstoffen. Selligue benutzte bereits 1834 [2]) zu Paris die durch Destillation des bituminösen Mergelschiefers von Autun gewonnenen Oele, um das Wassergas mit leuchtenden Kohlenwasserstoffgasen zu sättigen. White führte später das Wassergas durch Retorten, in welchen Harz oder Kohle in Leuchtgas verwandelt wurde, und sein Verfahren ward 1851 von Frankland [3]) sorgfältig geprüft, der einen darüber erstatteten sehr lobenden Bericht mit allgemeinen Sätzen schliesst, von welchen folgende die wesentlichsten sein dürften:

1. „Die Gasproduction aus gegebenen Gewichtsmengen gewöhnlicher Steinkohle oder Cannelkohle wird je nach der Qualität des angewandten Materials um 46 bis 290 p.C. vermehrt;
2. die Leuchtkraft desselben wächst um 12 bis 108 p.C., um so mehr, wenn man Steinkohlen anwendet, welche Gase von hoher Leuchtkraft erzeugen;
3. die Qualität des zurückbleibenden Theers nimmt ab, indem ein Theil desselben in Gase von starker Leuchtkraft verwandelt wird."

Zu bemerken ist, dass Theer damals den Werth nicht hatte, welchen die fortschreitende Industrie ihm seither verschafft hat.

Das White'sche Verfahren findet sich mit geringen Modificationen unter verschiedenen Namen wieder. Als „*Système Leprince*" (*Gas mixte Leprince*) ward dasselbe von industriellen Anstalten in Lüttich, von der Stadt Mastricht und einigen Anstalten der Vieille Montagne in Verviers eingeführt und von Verver 1848 in seiner oben angeführten Abhandlung kritisch beschrieben. Vier Jahre später arbeiteten Baldanus und Grüne ein ähnliches Verfahren aus [4]), für welches Schäffer und Walcker in Preussen ein Patent erhielten. Ihr Verfahren besteht darin, Wasserdampf durch Retorten zu leiten, in welchen Schieferkohle, Torf und andere Brennstoffe zur Rothgluth erhitzt werden. Es unterscheidet sich also von White's Process dadurch, dass die Erzeugung des Wasserstoffs und seine Carburirung in derselben Retorte vor sich

[1]) Schinz, Dingl. pol. J. CII, 388. [2]) Dumas, Handbuch der Chemie VII. [3]) Frankland, Ann. Chem. Pharm. LXXXII, 48. [4]) Journal für Gasbeleuchtung 1862, 63.

geht. Eine gewöhnliche Gasretorte von $8^1/_2$ Fuss Länge soll nach demselben in 24 Stunden 8000 bis 9000 Cubikfuss dieses Gases liefern, und in einer Fabrik von Wagemann in Beuel bei Bonn, wo das Verfahren zur Anwendung gekommen ist, wurde für 1000 Cubikfuss desselben 1 Centner Schieferkohle consumirt.

Der Grundlage nach völlig verschieden ist die zweite Methode, den Wasserstoff zur Beleuchtung zu verwenden, welche 1846 Gillard zuerst in Passy bei Paris zur Ausführung brachte. Gillard [1]) setzte auf die Brenner, aus welchen das Wassergas ausströmt, Körbe aus Platindraht, die durch das entzündete Gas in helle Weissgluth geriethen, und nannte dasselbe deshalb Platingas (*Gas platine*). Die Unbeweglichkeit des Lichtes auch bei heftigem Winde, die Vermeidung von Glascylindern, welche nach Verver 22 p.C. Licht absorbiren, und die grosse Helligkeit gereichen dieser Methode zum Vortheile: wenn auch die Intensität des Lichtes Nachtheile im Gefolge hat. In Passy hat sich die Anwendung desselben nicht erhalten, dagegen führte die berühmte Fabrik galvanoplastischer Silberwaaren von Christofle & Co. in Paris [2]) dasselbe in ihren Werkstätten und Magazinen, die Stadt Narbonne selbst zur Beleuchtung ihrer Strassen ein. Bei einem Gasverbrauch von 3·234 Cubikfuss (0·1 cbm) pr. Stunde entsprach daselbst die Leuchtkraft derjenigen von 5·22 Normalkerzen, und die Laternen konnten in Narbonne, dessen Strassenbeleuchtung Verver als vollkommen bezeichnet, in einer Entfernung von 50 m von einander aufgestellt werden.

In neuerer Zeit, besonders seit der Vereinfachung der Wasserstoffbereitung durch Tessié du Motay und Maréchal (s. o.), hat man auch in Paris aufs Neue Versuche zur Beleuchtung grosser Plätze und Strassen mit „Platingas" angestellt. Beobachter können Carricaturen jedoch nicht ungerechtfertigt finden, in welchen Pariser Witzblätter jener Zeit die Spaziergänger auf der Strasse bis zu Kindern auf dem Arm und Hunden in der Gosse mit Augenschirmen ausstatteten, um ihre Sehkraft zu schonen.

Die technische Literatur hat die Eigenthümlichkeit, dass sie wohl die Einführung neuer Methoden bekannt macht, uns über die Bewährung derselben aber meistentheils im Dunkeln lässt. Sie führt ziemlich vollständige Register über die Geburten, sehr unvollständige aber über die weiteren Lebensschicksale und über die Todesfälle von Erfindungen, und so sind wir auch über die bleibenden Erfolge der Wasserstoffbeleuchtung mit einer einzigen Ausnahme bisher ohne Nachricht geblieben.

Nur über Versuche, welche die Stadt Elisabeth im Staate New-Jersey in Amerika mit Wassergas anstellte, sind Resultate negativer

---

[1]) Siehe den Bericht von O. Henry: J. pharm. [3] XVII, 105. Dingl. J. CXVI, 222 und die oben angeführten Berichte von Bromeis u. von Verver.
[2]) Wagner, Handbuch der Technologie 1873, II, 371.

Art im Jahre 1865 veröffentlicht worden [1]). Starke Abnutzung der Apparate, grosse Betriebskosten, unverhältnissmässiger Consum an Brennmaterial haben die Methode daselbst scheitern lassen.

Um so wünschenswerther erschien es zu erfahren, wie sich dieselbe in Europa bewährt habe und hierauf gerichtete Bemühungen sind durch die Güte mehrerer Herren Correspondenten nicht ohne Erfolg geblieben. Ihr Schicksal in Belgien geht aus dem Auszuge eines Briefes vom 15. März 1874 hervor, welchen Herr L. de Koninck, Professor der Chemie an der Universität zu Lüttich, die Freundlichkeit hatte, in dieser Angelegenheit an den Schreiber dieser Zeilen zu richten: „Das System Leprince, welches bekanntlich in der Einführung kleiner Mengen Wassers in die Retorten besteht, in welchen Steinkohle destillirt wird, hatte kurze Zeit lang einen gewissen Erfolg (*une certaine vogue*) vor allem durch zahlreiche Reclamen, durch welche man ihm aufhalf. Sein hauptsächlicher Vortheil sollte, wie bekannt, darin liegen, dass er das Gas aus der Retorte austrieb, wozu man heute den Gebrauch des Exhaustors oder Aspirators vorzieht."

„In Belgien ist dies System nie zur öffentlichen Beleuchtung benutzt worden. Es diente nur in einigen Fabriken. Seit dem Tode seines Erfinders, welcher vor einigen Jahren eintrat, spricht man nicht mehr davon und es ist, wenn nicht überall, so doch, wenn ich nicht irre, grösstentheils wieder verlassen worden. Das ist der Fall mit der Vieille-Montagne u. s. w."

Durch einen gefälligen Brief vom 18. März 1874 bestätigte Herr Landolt, Professor der Chemie am Polytechnicum zu Aachen, diese Angaben. Nur im Cockerill'schen Etablissement in Seraing sollte nach ihm gewordenen Mittheilungen die Anwendung des Wassergases noch fortbestehen; in der Simonis'schen Tuchfabrik zu Verviers dagegen nie über das Stadium ungünstiger Versuche hinausgelangt sein, wenn auch verschiedene technologische Schriften entgegenstehende Mittheilungen gegeben haben. In Mastricht, wo das Wassergas längere Zeit zur öffentlichen Beleuchtung diente, hat man, wie Herr Professor Landolt in Erfahrung gebracht hat, dasselbe nicht bewährt gefunden und es vor zwei Jahren (1872) durch Steinkohlengas ersetzt. Directe Anfragen an die städtischen Behörden daselbst sind ohne Erwiderung geblieben.

Die oben mitgetheilte Angabe der Einführung des Drummond'schen Lichtes in englische Militairanstalten veranlasste ferner eine Anfrage bei dem Chemiker des Kriegsministeriums, Herrn Dr. Abel in Woolwich, und die folgende gefällige Rückantwort unter dem 20. April 1874: „In Bezug auf Ihre Anfrage betreffs der Einführung des Kalklichts in militairischen Gebäuden habe ich mitzutheilen, dass kurze Zeit hindurch

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1865, 758.

zu der von Ihnen angegebenen Periode Versuche damit in zweien unserer Etablissements gemacht worden sind, dass aber die Frage der Einführung niemals in ernstliche Erwägung gezogen worden ist."

Die Beleuchtung der galvanoplastischen Anstalt von Christofle mit Wasserstoff ist ebenfalls von nur kurzer und lange vergangener Dauer gewesen. Wir verdanken dieser Firma die folgenden Angaben unter dem Datum des 21. April 1874: „In Antwort auf Ihren Brief vom 17. d. theilen wir Ihnen mit, dass die Anwendung des Wasserstoffs in unserer Fabrik seit dem Jahre 1853 aufgehört hat, gewisser Schwierigkeiten (*inconvénients*) halber, die sich dabei herausstellten, und dass wir die bezüglichen Documente nicht mehr bewahren."

Es blieb noch übrig, über die weiteren Schicksale des sogenannten Platingases in Narbonne Nachrichten einzuholen und um dies mit Sicherheit zu können, bot sich kein anderer Weg, als die Gefälligkeit der städtischen Verwaltung in Anspruch zu nehmen. Der Herr Maire von Narbonne hatte die Güte, die an ihn gestellte Bitte vollkommen zu erfüllen, und unter dem 16. März das folgende ebenso lehrreiche wie charakteristische Schreiben zu unterzeichnen:

„Die Lage Preussens und Frankreichs seit dem Kriege muss mir in Bezug auf eingeholte Erkundigungen die grösste Behutsamkeit auferlegen. Da es sich jedoch um ein rein wissenschaftliches Interesse handelt, habe ich den Brief, mit welchem Sie mich beehrt haben, dem Herrn Abbé Prax mitgetheilt, dem Chemiker des landwirthschaftlichen Comitiums von Narbonne, welcher sich lange mit jener Frage beschäftigt hat. Ich beehre mich, Ihnen eine Copie der Notiz zu übersenden, welche derselbe mir zugestellt hat."

Notiz über das Wassergas in Narbonne von 1855 bis 1865.

Im Mai 1855 wurde ich von der Municipalität nach Paris entsandt, um das Wassergas von Passy zu prüfen. Mein Bericht datirt vom 8. Juni 1855. Die Stadt nahm diese Methode der Erleuchtung und Heizung an und schloss mit der Compagnie, welche sich die Narbonnaise nannte, einen Vertrag ab.

Seit 1856 war das System von Passy in Narbonne in Ausführung. Nur die Brenner haben wir in mehreren Beziehungen abgeändert, weil die von Passy nicht widerstandsfähig genug waren. Die hohe Temperatur der Retorten verursachte zuweilen den Verlust eines Ofens, und nach manchen Verlusten verliess man das System der Retorten zu Gunsten eines anderen Apparates, des „Cubilot" (s. o. den Apparat von Fayes). Gegen Ende von 1858 heizte man denselben mit Holzkohle, die man ihrer Kostspieligkeit wegen bald durch Coke ersetzte. Zur selben Zeit brachten wir an den Brennern und Platinkörben wichtige Veränderungen an, indem wir die letzteren aufhingen, statt sie aufzusetzen.

Die Beleuchtung mit Wasserstoff ist glänzend, aber empfindlich (*délicat*). In den Strassen müssen die Laternen gut geschlossen sein. Ein Windstoss zerdrückt den glühenden Platindocht; der Staub führt Sand hinzu, der Platinsilicium bildet und allmählich nimmt das Platin selbst eine schädliche krystallinische Structur an und verflüchtigt sich sogar zum Theil.

In Narbonne aber mangelte gegen Ende der Existenz der Compagnie Narbonnaise jede Sorgfalt. Der Leiter der Gesellschaft, Herr Crouzet, war Weinhändler in Paris geworden. Jede Ueberwachung fehlte, und die Erleuchtung war in der That zuletzt unerträglich geworden. So kam man dazu, im Jahre 1865 Kohlengas einzuführen. Was die Heizung anlangt, so kann meiner Ansicht nach nichts an Bequemlichkeit und Wohlfeilheit mit dem Wassergas concurriren. . . . . .

Narbonne, den 15. März 1874. Prax,
Chemiker des landwirthschaftlichen Comitiums.

Auf Grundlage dieser Acten müssen die bisherigen Processe der Wasserstoffbeleuchtung offenbar zu deren Ungunsten entschieden werden, wenn es sich dabei um etwas Anderes handeln soll, als um Projectionen von Objecten und transparenten Bildern für die Zwecke des Hörsaals oder der Bühne.

Die Wiener Ausstellung repräsentirte die Wasserstoffbeleuchtung in keiner Weise und lieferte dadurch einen weiteren negativen Beweis davon, dass dieselbe allgemeinere Anwendungen nicht gefunden hat.

Ein seit lange bekannter Uebelstand derselben beruht auf dem hohen Diffusionscoëfficienten des Wasserstoffs, also in dem Entweichen desselben durch die Poren und feinen Spalten der Röhrenleitungen, ein Umstand, der um so gefährlicher wirkt, als der Wasserstoff sich nicht wie Leuchtgas sofort durch den Geruch bemerkbar macht. Die Diffusionscoëfficienten der Gase stehen nach Graham's Versuchen im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte.

Ist nun die Leichtigkeit ein Nachtheil für die Röhrenleitung des Wasserstoffs, so haben wir schliesslich die Vortheile zu untersuchen, welche derselben Eigenschaft entspringen.

Ein lang gehegter Traum schien sich im November 1782 erfüllen zu sollen. Die Brüder Etienne und Joseph Montgolfier liessen zu Avignon mit Hilfe erwärmter Luft den ersten Ballon gen Himmel steigen [1]). Mit leicht verständlichem Enthusiasmus jauchzte die Bevölkerung von

[1]) Die historischen Details über Luftschifffahrt sind, wo nicht andere Quellen genannt sind, der vortrefflichen Zusammenstellung Louis Figuiers in den „Merveilles de la Science", II, 423 bis 626 entnommen. Vergl. auch Marion, Les Ballons. Paris 1867 und Fonvielle, La Science en Ballon. Paris 1869.

Annonay ihnen zu, als sie das Experiment am 4. Juni des folgenden Jahres in grösserem Maassstabe wiederholten, und König, Hof und Hauptstadt beglückwünschte die Erfinder, als sie es zu Versailles bald darauf mit neuem Glanze unternahmen. Das Reich der Lüfte schien der Menschheit gewonnen zu sein; der Raum ihr keine Schranken mehr entgegenzusetzen. Heute sehen wir mit kälterem Blicke auf jene Erfindung zurück, die, trotz ihres neunzigjährigen Alters noch in der Kindheit geblieben ist. Noch immer kann von einem Durchschiffen der Luft nicht die Rede sein, da der unlenkbare Ballon, weit entfernt die Lüfte zu beherrschen, vielmehr ihr Spielball geblieben ist. Aber ein Schritt geschah zur Erreichung jenes Zieles, als Charles (Professor der Physik am Conservatoire des Arts et Métiers in Paris) der erwärmten Luft im Ballon das Wasserstoffgas substituirte. In Verbindung mit den Gebrüdern Robert, geschickten Mechanikern, leitete Charles am 27. August 1783 in den Champs-Elysées die Erhebung des ersten Wasserstoffballons, der seither als Charlière von der Montgolfière unterschieden ward. Beide Systeme wurden, das eine im November, das andere im December desselben Jahres zu den ersten Luftreisen benutzt. Denn bis dahin hatte man die Ballons ohne Bemannung steigen lassen oder doch nur Thiere mit ihnen in die Höhe geschickt. Der erste Durchschiffer der Lüfte, Pilâtre de Rozières, hatte die Idee, beide Systeme zu vereinigen. Sie wurde die Ursache seines Todes. Das Feuer der Montgolfière entzündete den Wasserstoff der Charlière und zerschellt fielen Luftschiff und Schiffer am 15. Juni 1785 auf die Kalkfelsen der Küste von Boulogne herab. Die Veranlassung zu dieser unglücklichen Combination lag offenbar in dem Wunsche, durch Schüren oder Auslöschen des Feuers den Ballon zum Steigen oder zum Sinken zu bringen, ein Plan, der das Mitnehmen von Ballast unnöthig macht, und der sich noch in einem vor Kurzem erschienenen Aufsatze des Hauptmanns Gaede (Lehrer der Kriegsschule zu Hannover) wiederfindet [1]) und mit den hinreichenden Vorsichtsmaassregeln wohl praktisch werden kann. Seit Pilâtre de Rozières bis heute sollen 3700 Luftschifffahrten unternommen und nur 16 Todesfälle, meist durch Montgolfièren veranlasst, bekannt geworden sein [2]), obwohl das Meer wiederholt von Luftschiffern überflogen wurde. Nicht lange nach seiner Entdeckung ward der Luftballon für praktische und ideelle Zwecke verwerthet. Coutelle führte ihn zu Recognoscirungen in die Armee ein und trug bei der Schlacht von Fleurus 1794 nach Carnot's Aussage zum Erfolge wesentlich bei. Hauptmann Gaede in dem oben angeführten Aufsatze andererseits hält die Erfolge, welche durch Ballons, namentlich bei Recognoscirungen von Festungen bei früheren Feldzügen

[1]) Gaede, Ueber den Bau gefesselter und lenkbarer Luftschiffe. Berlin, Mittler 1873. [2]) Stephan, Weltpost und Luftschifffahrt. Berlin 1874.

sowohl wie im Deutschen Kriege 1870 und 1871 erreicht worden sind, für gering. Napoléon I. sah die militairischen Erfolge der Ballons seiner Zeit nicht günstiger an. Nach seiner Rückkunft aus Aegypten, wo der Versuch, den Eingeborenen europäische Superiorität durch das Steigen eines Ballons zu demonstriren, an deren fatalistischer Indolenz gescheitert war, schloss er die militairisch-aërostatische Schule, welche unter Coutelle's und Conti's Leitung in Meudon begründet worden war, offenbar, weil er ihre militairischen Leistungen gering achtete.

Noch früher als dem Genie des Krieges und erfolgreicher hat die Luftschifffahrt der Meteorologie und der Physik gedient. Schon Charles hatte seine Expedition für die Zwecke dieser Wissenschaften benutzt. Am 18. Juli 1803 folgte ihm Robertson, der von Hamburg aus eine Höhe von 7400 m erreichte und zu bemerken glaubte, dass der Erdmagnetismus nicht nur, sondern auch die Reibungselektricität in der Höhe an Intensität abnehme. Diese Angaben veranlassten ein Jahr später die grossen Forscher Biot und Gay-Lussac zwei erfolgreiche Luftfahrten zu unternehmen. Sie widerlegten die oben angeführten Meinungen Robertson's, erkannten die Abnahme der Feuchtigkeit der Luft mit der Höhe und machten zahlreiche und werthvolle meteorologische Beobachtungen. Aus der grössten Höhe, welche sie erreichten, 6500 m, brachte Gay-Lussac Luft zurück und fand, dass sie dieselbe Zusammensetzung habe wie die Luft niederer Regionen, zu jener Zeit ein Resultat von fundamentaler Bedeutung. Die zuletzt genannten Luftfahrten sind sämmtlich mit Hilfe des Wasserstoffes ausgeführt worden. Als die Gasbeleuchtung sich mehr und mehr verbreitete, opferte man der Bequemlichkeit, mit welcher das Leuchtgas sich darbot, die grössere Triebkraft auf, welche der leichtesten aller Luftarten innewohnt. Barral und Bixio führten in Frankreich 1850 ihre wissenschaftliche Expedition mit Hilfe des Leuchtgases aus; ebenso Glaisher im Jahre 1864 in England die seinige, und auch die zahlreichen Luftfahrten, die zur Unterhaltung der Menge, aus Abenteuerlust oder zu besonderen Zwecken seither ausgeführt wurden, bedienten sich meistens desselben Materials. Green gelangte 1836 mit seiner Hilfe in 16 Stunden von London bis Weilburg in Nassau, Flammarion und Godard 1867 von Paris bis Solingen, 70 Meilen in $12^1/_2$ Stunden durchmessend. Nadar, welcher hoffte, vom Luftschiff aus photographische Kartenaufnahmen machen zu können, hatte seinen Ballon „le Géant“ von 6000 cbm Inhalt mit Leuchtgas gefüllt, als er am 18. October 1863 die Strecke von Paris bis Hannover nicht ohne Gefahr zurücklegte. In neuester Zeit ist man wiederum zum Wasserstoffgase zurückgekehrt. Aber noch in jenen vier Monaten der grossartigsten Belagerung einer Capitale, von welcher die Geschichte weiss, als Paris für seinen Verkehr mit der Aussenwelt allein auf Brieftauben und Luftschifffahrt angewiesen war, die nun zu so eminenten Diensten berufen ward wie nie zuvor, auch damals zwang

die Noth, das Leuchtgas vorzuziehen, weil es mit den geringsten Schwierigkeiten beschafft werden konnte [1]). Von 65 Ballons, welche zwischen dem 28. September und 22. Januar Paris verliessen, wurden 91 Passagiere, 363 Tauben und $2^1/_2$ Millionen Briefe mitgenommen und meistens wohlbehalten abgeliefert. Denn nur fünf Ballons geriethen in die Hände der deutschen Armeen, einer fiel in München, der andere in Wetzlar nieder, einer verschwand spurlos, vermuthlich im Meer; von einem anderen fand man im Herbst 1873 die Fetzen in einem Baum zu Port Natal im südöstlichen Afrika wieder. Alle übrigen wurden glücklich herabgelassen ausserhalb des Radius unserer Belagerungsarmee in Frankreich oder auf neutralem Boden: einer in Belgien, drei in Holland, einer sogar auf einem Schneefelde Norwegens, 60 Meilen nördlich von Christiania, 180 Meilen von Paris, die zu durchfliegen 15 Stunden genügt hatten [2]).

Mehr als je ward in jener Zeit die Lenkbarkeit der Ballons als ein tiefes Bedürfniss empfunden. Von Montgolfier's Zeitgenossen hatten sich Viele, darunter bekannte Physiker und Mathematiker, wie Meusnier, Monge, Lalande u. A. für die Ausführbarkeit dieses Problems ausgesprochen. Unfruchtbare und theilweise absurde Versuche es zu lösen, lagen in Menge vor. Der berühmte Erfinder des Injectors, Henry Giffard, hat sich nicht abschrecken lassen, im Jahre 1852 neue Experimente in dieser Richtung auszuführen, und Gedanken, welche Meusnier und Giffard zur Ausführung brachten, liegen auch den neuesten Versuchen zu Grunde. Statt der herkömmlichen Form gab Giffard zum Zwecke seiner Lenkbarkeit dem Ballon die fischartige Form des Schiffes. Eine Dampfmaschine, deren Schornstein, um Feuersgefahr zu vermeiden, nach unten gerichtet ward, und deren Dampf gleichzeitig benutzt wurde, den Zug zu unterhalten, lenkte eine Schraube, genügend, um den Ballon zu drehen, aber freilich von zu geringer Kraft, um den starken Wind zu besiegen, welcher das Luftschiff Giffard's am 25. September dahintrieb. Die öffentliche Gunst wandte sich darauf einem Projecte der Luftschifffahrt zu, das allen bisherigen Plänen entgegengesetzt war. Ponton d'Amecourt, de la Landelle und Nadar wollten versuchen, durch blosse Maschinenkraft, ohne Anwendung leichter Gase, die Luft der Höhe und Länge nach zu durchschneiden. Die Autorität Babinet's stützte dies Project, dem nach Helmholtz [3]) die physikalische Grundlage fehlt und das in der Ausführung fehlschlug.

Als die Pariser Ausstellung von 1867 die allgemeine Aufmerksamkeit jedem industriellen Fortschritt zuwandte, erhielt Giffard den Auftrag, dem grossen Publicum die Luftschifffahrt mittelst eines

---

[1]) Saint-Edme: La Science pendant le siège de Paris. 1871, 62. [2]) Stephan: Weltpost und Luftschifffahrt. Berlin 1874. [3]) Helmholtz, Berl. Akad. Ber. und Verhandl. d. Vereins für Gewerbfleiss in Preussen 1873, 326 ff.

Wasserstoffballons zugänglich zu machen. Er construirte einen Ballon von 5000 cbm Inhalt, dessen Füllung, mit Wasserstoff aus Eisen und Schwefelsäure in Holzfässern entwickelt, sich auf ebenso viele Francs stellte. Später wurde das Gas von ihm für den 20. Theil jenes Preises durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen dargestellt, eine Methode, deren sich übrigens bereits Coutelle 1794 bedient hatte. Der Ballon lag an einem Drahtseil von 300 m Länge und war mit kunstreicher Sicherheit befestigt. Eine Dampfmaschine von 50 Pferdekräften wickelte das Drahtseil ab und holte den Ballon und seine Passagiere zurück, wenn er die erlaubte Höhe erreicht hatte. Da dieselbe gering genug war, um die Ausdehnung des Gases keine Gefahr bringen zu lassen, war Giffard im Stande, den Ballon durch Ventile zu verschliessen, statt ihn unten offen zu lassen. So betrug der Verlust an Gas durch Diffusion täglich nur etwa 15 cbm, der in dreitägigen Intervallen leicht ersetzt werden konnte.

Der nächste Antrieb, den die Luftschifffahrt erhielt, war nicht mehr festliche Freude, sondern der Ernst des Krieges, die Belagerung von Paris. Die *Académie des Sciences* beauftragte ihr Mitglied, Dupuy de Lôme, Versuche über die Lenkbarkeit des Ballons anzustellen, und die Regierung lieferte die dazu erforderlichen Mittel. Dupuy gab seinem Ballon [1]) die fischartige Form des Giffard'schen von 1852 und stattete ihn, um im Winde seine Form stabil zu erhalten, mit einem mehr oder weniger Luft enthaltenden in seinem Innern befindlichen Nebenballon (*Ballonnet*) aus, der an Volum einem Zehntel des Hauptballons entsprach. Durch Ventile konnte die Luft aus dem Nebenballon entweichen oder durch einen Blasebalg von der Gondel aus wieder zugeführt werden, nach einem Plan, welchen Meusnier bereits 1783 erdacht hatte, um den Ballast zu ersetzen. Eine besonders stabile Aufhängungsart der Gondel, sowie der für Gas undurchdringliche Firniss (aus Gelatine und Tannin in Holzessig bestehend) zeichnete Dupuy's Ballon vor seinen Vorgängern aus. Die ihn bewegende Schraube ward nicht durch eine Dampfmaschine, sondern durch acht Menschen in Bewegung gesetzt.

Der Ballon, 3450 cbm messend, mit aus Eisen und Schwefelsäure entwickeltem Wasserstoff gefüllt, stieg von 14 Personen bemannt am 1. Februar 1872 von Vincennes aus in die Höhe. Nach zwei Stunden ward er 106 Km davon in Noyon herabgelassen. Ein Anemometer erlaubte Dupuy die erzielte selbstständige Bewegung des Ballons auf 2·82 m in der Secunde festzustellen, während die des Windes 16 bis 17 m betrug, und die Richtung des Ballons mit der des Windes einen Winkel von 12° machte. Die Lenkbarkeit des Ballons war also, wenn auch nur in einem sehr bescheidenen Maasse, erreicht worden, genügend für

[1]) Dupuy de Lôme: Note sur l'Aërostat. Paris, Gautier-Villars 1872.

ruhige Luft, unzureichend, um selbst mässige Winde zu besiegen. Auch die erreichte Geschwindigkeit war eine geringe. Beide Bedingungen des Erfolges bleiben an die Benutzung stärkerer Kraftmaschinen und die letztere wieder an die Vergrösserung der Tragfähigkeit des Ballons, d. h. also seiner relativen Leichtigkeit bei vergrössertem Volum geknüpft.

Von hohem Werthe sind deshalb die Betrachtungen, welche kürzlich Helmholtz[1]) über das Verhältniss des Volums zum Widerstand und zu der Geschwindigkeit von Schiffen und Luftballons veröffentlicht hat. Hiernach ist die Geschwindigkeit von Dupuy's Ballon nicht weit hinter der Grenze zurückgeblieben, welche die Rechnung als die mit einem Ballon von solcher Grösse erreichbare anzeigt. Um langsam gegen eine frische Brise anzugehen, müsste bei den heute zur Disposition stehenden Kraftmaschinen das Volum des Ballons $3^1/_2$mal grösser sein, als der untergetauchte Theil des grössten Linienschiffes. An die Festigkeit des Gewebes, aus welchem der Ballon besteht, werden dabei kaum erfüllbare Ansprüche gestellt, und in der That sind die Erwartungen der Erfinder nicht über die Hoffnung hinausgegangen, bei ruhiger Luft den Ballon lenken zu können. Um bei Vergrösserung der Motoren (der Schraube oder der Räder) doch die nöthige Festigkeit zu bewahren, müssen dieselben gleichfalls dicker und stärker gemacht werden. „Man kann sparsam nur arbeiten mit langsam bewegten grossflächigen Motoren, und diese in den nöthigen Dimensionen ohne zu grosse Belastung des Ballons herzustellen wird eine der grössten praktischen Schwierigkeiten sein.“

Mit diesem Satze schliesst Helmholtz seinen Aufsatz und die Aussichten, welche aus demselben folgen, stehen weit zurück hinter schwärmerischen Prophezeiungen Solcher, die sich mehr ihren Hoffnungen als nüchternen wissenschaftlichen Betrachtungen ergeben.

Die Lenkbarkeit der Luftschiffe ist an drei Bedingungen geknüpft: an die Herstellung von Ballons vom kleinsten Volumgewicht, an die Beschaffung von leichten widerstandsfähigen Motoren und an Kraftmaschinen, die mit geringer Schwere eine grosse Leistungsfähigkeit verbinden. In wie weit die Chemie etwa durch das Aluminium der Erfüllung der letzteren Bedingungen vorgearbeitet hat, wird die Zukunft entscheiden. Für die erste derselben hat sie bereits vor 90 Jahren im Wasserstoff eine Erfüllung gefunden, welche die Neuzeit vollständig anerkannt hat.

Der Besprechung des Wasserstoffs und Sauerstoffs sollte die der industriellen Behandlung und Verwendungen des Wassers folgen. Dieselben sind jedoch so vielseitig, um nicht zu sagen allgegenwärtig,

[1]) Helmholtz, Berl. Akad. Ber. 1873, 501 ff.

dass sie sich der Uebersicht entziehen, und die wichtigsten aus ihrer Zahl finden in besonderen Capiteln dieses Berichtes ihre Besprechung.

Die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff treten jedoch bekanntlich noch zu einer zweiten Verbindung, dem Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2, zusammen, welche in neuester Zeit in der Industrie eine gewisse Geltung zu gewinnen beginnt.

Wasserstoffsuperoxyd.

Im Jahre 1818 liess Thénard Säuren auf Bariumsuperoxyd einwirken und erhielt Lösungen, die ausserordentlich reich an Sauerstoff waren und die denselben mit auffallender Leichtigkeit abgaben. Er sah dieselben für höhere Oxydationsstufen der Säuren an, bis er bald darauf die wahre Natur der Substanz erkannte.

Seine Darstellungsmethode, welche auch heute noch angewandt wird, ist die folgende. Eine bekannte Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird in einem Becherglase mit 8 bis 10 Volumen Wasser verdünnt einer Kältemischung ausgesetzt. Eine etwas geringere Menge von Bariumsuperoxyd als nöthig ist, um die Säure zu neutralisiren, möglichst frei von anderen Oxyden, namentlich von Manganoxyd, welche die Ausbeute verringern würden, wird dann mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und allmählich der Säure zugesetzt, in welcher es sich ohne Aufbrausen lösen muss. Darauf fügt man mit Vorsicht verdünnte Schwefelsäure zu, um den aufgelösten Baryt als Sulphat niederzuschlagen und um Chlorwasserstoffsäure herzustellen, die so auf eine neue Menge Bariumsuperoxyd reagiren kann. Nachdem die Flüssigkeit vom unlöslichen Bariumsulfat abfiltrirt ist, setzt man wie vorhin allmählich eine neue Menge breiförmigen Bariumsuperoxyds hinzu. Derselbe Process der Präcipitation mit Schwefelsäure, der Filtration und des Zusatzes von Superoxyd wird mehrmals wiederholt. Nach dem sechsten oder siebenten Zusatz enthält die Flüssigkeit eine hinreichende Menge von Wasserstoffsuperoxyd. Nur wo es darauf ankommt, dasselbe völlig frei von Säuren zu haben, unterwirft man es jetzt noch einer succesiven Behandlung mit Silbersulfat und Bariumhydrat. Die filtrirte Lösung wird in einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet.

Pélouze fügt einen Brei von Bariumsuperoxyd zu einer Lösung von Fluorkieselwasserstoffsäure und filtrirt vom Fluorkieselbarium die Wasserstoffsuperoxydlösung ab. Dupré [1]) und Balard bedienen sich einer Lösung von Kohlensäure in Wasser für denselben Zweck, indem sie sehr kleine Mengen fein gepulvertes Bariumsuperoxyd allmählich eintragen.

In neuester Zeit hat J. Thomsen die folgende Modification des

---

[1]) Dupré, Compt. rend. LV, 736 u. 758.

Thénard'schen Verfahrens vorgeschlagen [1]). Fein geriebenes Bariumsuperoxyd oder das käufliche sogenannte Hydrat wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzugesetzt, dass die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden, und dass sich ein schwacher Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat bildet. Die Lösung wird alsdann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser in hinlänglicher Menge versetzt, wodurch sich, wie Brodie [2]) 1863 bekannt machte, krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat niederschlägt. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Chlorwasserstoffsäure reagirt. Das also erhaltene Hydrat lässt sich in feuchtem Zustande in verschlossenen Gefässen sehr lange unzersetzt bewahren. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd wird es in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Man kann die Concentration der letzteren bis auf 1 Gewichtstheil Schwefelsäure in 5 Gewichtstheilen Wasser ohne Nachtheil steigen lassen. Wenn die Lösung bis zu schwach saurer Reaction abgestumpft ist, lässt man das Bariumsulfat absetzen und filtrirt.

Die drei zuletzt genannten Vorschläge sind als industriell zu bezeichnen. Da Wasserstoffsuperoxyd bei — 30° noch nicht fest wird, so kann man seine Lösungen concentriren, indem man sie unter 0° abkühlt und das Wasser ausfrieren lässt. Hierzu bedient sich Houzeau des Carré'schen Apparats [3]). Eine grosse Schwierigkeit bietet der industriellen Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds seine grosse Zersetzlichkeit. Nur in angesäuerter Lösung und auch in solcher nur mit grosser Vorsicht kann dieser Körper in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Holzkohle sowie einige Oxyde und Metalle zersetzen ihn durch blossen Contact, am heftigsten Silber, Gold und Platin im pulverförmigen Zustande.

Dass es ein heftiges Oxydationsmittel ist und in der Kälte bereits arsenige Säure in Arsensäure, Schwefelblei in Bleisulfat und die niedrigeren Oxyde von Mangan, Eisen, Kobalt, Barium, Strontium und Calcium in die höchsten Oxydationsstufen dieser Metalle überführt, auch Arsen und andere Elemente sofort vollständig oxydirt, hat wenig Auffallendes. Höchst überraschend und merkwürdig aber müssen die Beobachtungen Thénard's erscheinen, welche Brodie (1850) und bald darauf Schönbein erweiterten und erklärten, wonach Wasserstoffsuperoxyd nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch als mächtiges Reductionsmittel wirkt, dass es Jod in Jodwasserstoffsäure überführt:

$$J + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2,$$

---

[1]) Thomsen, Ber. Chem. Ges. VII, 74. [2]) Pogg. Ann. CXXI, 372.
[3]) Houzeau, Mon. Scient. 1868, 175.

dass es aus Silberoxyd metallisches Silber abscheidet:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2,$$

dass es Braunstein zu Manganoxydul reducirt:

$$MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2 \text{ u. s. w.}$$

Bei diesen Reactionen treten immer zwei Atome Sauerstoff zu einem Molecule zusammen und hierin findet die merkwürdige Erscheinung ihre Erklärung. Zuweilen wirkt das Wasserstoffsuperoxyd fast gleichzeitig oxydirend und reducirend und diese Fälle dienen am besten zu seinem Nachweis. So führt es Chromsäure, CrO_3, vorübergehend in Ueberchromsäure über, die jedoch sehr bald in Chromoxyd und freien Sauerstoff zerfällt. Fügt man daher zu Wasserstoffsuperoxyd einige Tropfen einer Kaliumchromatlösung und etwas Salzsäure und schüttelt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau durch Ueberchromsäure, bald aber (besonders rasch, wenn kein Aether zugegen ist) entwickelt sich Sauerstoff und es bleibt grüne Chlorchromlösung zurück.

Ebenso treten gleichzeitig beide Wirkungen auf, wenn Eisenvitriol- und Indigolösungen mit Wasserstoffsuperoxyd gemengt werden. Das Eisenoxydul wird vorübergehend höher oxydirt und sofort wieder zurückgebildet, während der Sauerstoff auf den Indigo übertragen wird und diesen entfärbt.

Durch diese Wirkungen, Reduction und Oxydation, welche das Wasserstoffsuperoxyd in höchster Potenz zeigt, ist ihm seine industrielle Laufbahn vorgezeichnet. Diese beiden Leistungen, obgleich einander entgegengesetzt, erfüllen für eine bestimmte technische Aufgabe denselben Zweck: sie bleichen. Schweflige Säure und Zinkstaub, kräftige Reductionsmittel, ebenso wie Chlor und Ozon, kräftige Oxydationsmittel, werden, die einen wie die anderen, als Bleichmittel angewendet. Um wie viel mehr musste nicht diese Aufgabe dem Wasserstoffsuperoxyd zufallen?

Schon Thénard hatte gefunden, als er, um dessen Geschmack kennen zu lernen, diesen Körper auf die Zunge brachte, dass sie weiss wurde. Auch die Oberhaut ward dadurch unter Erregung von heftigem Jucken entfärbt. Lakmus zeigte, ohne dass es zuvor geröthet wurde, ebenso wie Curcumapapier Entfärbung.

Chevreul[1]) stellte 1863 vergleichende Versuche über die entfärbende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds an. Eine concentrirte Lösung färbte Veilchensyrup bald grün, indem Sauerstoff frei ward. Zu den folgenden Versuchen wurden verdünnte Farblösungen genommen, nämlich Veilchensyrup, Lakmustinktur, Rothholzabkochung, Blauholzabkochung. Die Resultate waren die folgenden:

[1]) Chevreul, Compt. rend. LV, 735.

Dauer der Einwirkung	Veilchen	Lakmus	Rothholz	Blauholz
10 Minuten	Unmerkliche Entfärbung	Geringe Entfärbung	Uebergang in Rosa	—
24 Stunden	Vollständige Entfärbung	Fast vollständige Entfärbung		Uebergang in Gelb
80 Stunden	Vollständige Entfärbung aller Lösungen.			

Die Entfärbung durch Wasserstoffsuperoxyd geht demnach langsamer vor sich als durch Chlor. Tessié du Motay und Maréchal [1]) nannten es als eines der Agentien, welche sie zum Bleichen von Geweben vorschlugen, indem sie dieselben nach der Bleiche mit übermangansaurem Kalium in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu tauchen empfahlen. Aber viel früher bereits war von Thénard [2]) selbst dieser Körper als Bleichmittel für einen speciellen Zweck, nämlich zur Restauration alter Oelgemälde und Zeichnungen angewandt worden. Bleiweiss, welches auf alten Gemälden durch die allmähliche Wirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt ist, wird durch verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat verwandelt und dadurch in seiner ursprünglichen Farbe wieder hergestellt. Eine schöne Zeichnung von Rafael mit aufgelegtem Weiss, welches schwarze Flecken erhalten hatte, wurde durch eine Lösung, die höchstens ihr fünf- bis sechsfaches Volum an disponiblem Sauerstoff enthielt, vollkommen gereinigt und das Papier litt dabei nicht.

Eine sonderbare, bis dahin geheim gehaltene Anwendung dieses Bleichmittels hat vor Kurzem A. v. Schrötter [3]) an die Oeffentlichkeit gezogen. Seit einigen Jahren kommen mit der Etiquette „Eau de fontaine de Jouvence, golden“, Fläschchen mit etwa 140 cbcm einer farblosen Flüssigkeit in den Parfümerieläden grösserer Städte zum Verkauf. Der dafür geforderte Preis beträgt 20 Frcs. und ihnen verdankt, wie sich herausstellt, jenes fatale Blond der Haare seine Entstehung, welches zwischen Aschgrau und Hochgelb in der Mitte stehend, durch eine gewisse pikante Unnatur die Aufmerksamkeit der Beschauer und die Neugier der Wissbegierigen herausfordert. Nach v. Schrötter's Mittheilung ist dies Geheimmittel nichts als eine durch ihre starke Verdünnung und durch Zusatz einer geringen Menge von Säure, wie es scheint Salpetersäure, haltbar gemachte Lösung von Wasserstoffsuper-

[1]) Tessié du Motay u. Maréchal, Bull. Soc. d'Encour. 1867, 472, Dingl. pol. J. CXXXIV, 526. [2]) Pélouze et Frémy, Traité de Chimie 1861, I, 290. [3]) Schrötter, Ber. Chem. Ges. 1874, 980.

oxyd. Dieselbe enthält nach der angeführten genauen Untersuchung etwa ihr sechsfaches Volum an disponiblem Sauerstoff: 1000 g der Lösung würden danach 8·6 g disponiblen Sauerstoff oder 18·3 g Wasserstoffsuperoxyd enthalten. Wie es sich bei einer leicht zersetzlichen Substanz voraussehen lässt, enthalten jedoch nicht alle Flacons Lösungen von derselben Stärke. Eine im Berliner Universitätslaboratorium ausgeführte Prüfung constatirte in einem Volum der Lösung 9·4 bis 9·8 Volum an disponiblem Sauerstoff, entsprechend in einem Liter 13·6 g O oder 28·9 g H_2O_2. Ein Flacon zu 20 Frcs. bietet dem Käufer also etwa 2·5 bis 4 g dieser Substanz in Lösung dar, die in der That ihren Zweck völlig, wenn auch langsam, innerhalb vier bis sechs Tagen, erfüllt und die ungemein grosse Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds in auffallender Art beweist. Der Name des Parfümeurs, welcher so erfolgreich auf die Börsen seiner Zeitgenossinnen zu speculiren verstand und auch der Nachwelt nicht verborgen bleiben sollte, ist E. H. Thiellay in London. Vielleicht ist er unabsichtlich der Begründer einer Wasserstoffsuperoxydindustrie geworden, die sich fortan auch ernsterer Anwendungen zu erfreuen haben mag. Vielleicht selbst ist er nicht der erste oder doch nicht der einzige Haarentfärber gewesen, wie aus einer gleich mitzutheilenden Notiz hervorgeht. Es ergiebt sich nämlich dass, was v. Schrötter zur allgemeinen Kenntniss gebracht, einzelnen Eingeweihten schon früher bekannt war. So erscheint es nach einem gefälligen Briefe des Herrn Commercienraths Schering (dat. Berlin, 3. Juli 1874), in welchem es heisst: „Das Bleichen der Haare, Federn u. s. w. mit Wasserstoffsuperoxyd hat sich wohl bewährt; der grösste Uebelstand ist nur die leichte Zersetzbarkeit des Materials. Es wird für den genannten Zweck in England und Frankreich als *golden hair water* oder auch *Auricome* in grossen Mengen bereitet und verwendet. Auch in meiner Fabrik wird es häufiger zu gleichen Zwecken verlangt.“ Aehnlich spricht sich in Briefen vom 20. und 27. Juli 1874 Herr J. Williams (von der Firma Hopkin & Williams in London) aus, welcher jedoch durch ihm eigenthümliche Vorsichtsmaassregeln haltbare Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd mit 10 bis 20 Volum an disponiblem Sauerstoff (3 bis 6 Gewichtsprocent H_2O_2) herzustellen angiebt. Die schwächere Lösung, welche sich Monate lang unverändert erhalten soll, wird zu 8 Rmk. pr. Kg (in grösseren Quantitäten zu 6 Rmk.), die stärkere Lösung zum doppelten Preise verkauft. Die im Berliner Laboratorium gefundene oben angegebene Sauerstoffmenge der Thiellay'schen Lösung, welche wohl aus der angeführten Fabrik stammen mag, entspricht ziemlich genau dem schwächeren dieser Präparate. Da die Flasche, als die Bestimmung ausgeführt wurde, bereits vier Wochen lang geöffnet, nur halb angefüllt und mit einem gewöhnlichen Kork versehen war, so scheint die Haltbarkeit der Lösung in der That für die meisten Zwecke zu genügen.

Das Wasserstoffsuperoxyd würde nicht der erste Körper sein, dessen industrielle Anwendung von geringfügigen Anfängen ausgehend allmählich unvorhergesehene Ausdehnung gewänne. Auch das Silbernitrat diente als Haarfärbemittel der Eitelkeit der Welt, lange bevor es in der Photographie zu ihrer Umgestaltung beitrug. v. Schrötter[1]) spricht deshalb gewiss mit Recht den Wunsch aus, dass das Wasserstoffsuperoxyd als Handelsartikel zu einem mässigen Preise allgemein zugänglich werden möge und Böttger[2]) befürwortet, wie bereits seiner Zeit Geiger in seinem Lehrbuch der Pharmacie[3]), dessen Aufnahme in den Arzneischatz. Dass es sich für den letzteren besser eignet als Sauerstoffgas, Ozon oder gar Ozonwasser (!) liegt auf der Hand. Während ferner die Ozonbleiche des Elfenbeins (s. o.) nur in starkem Sonnenlichte des Sommers vorgenommen werden kann, würde das Wasserstoffsuperoxyd ohne Zweifel ähnliche Zwecke auch mit Ausschluss des Lichtes erfüllen.

---

[1]) v. Schrötter, s. o. [2]) Böttger, Polytechnisches Notizblatt. 1873, 13. [3]) Geiger, Handbuch der Pharmacie, 4. Aufl., bearb. v. Liebig, I, 213.

Ueber Trinkwasser.

Von Dr. **Edward Frankland,**

Professor der Chemie an der Royal School of Mines in London.

Aus dem Englischen von **A. W. H.**

Lange fortgesetzte Beobachtungen, sowie sorgfältige Zusammenstellung und sichtendes Studium der Lebensstatistik haben allmählich die Ueberzeugung begründet, dass das Trinkwasser eines der wichtigsten Medien ist, durch welche gewisse epidemische Krankheiten, wie Cholera, Typhus, Durchfall und Ruhr verbreitet werden. Was namentlich Cholera und Typhus anlangt, so ist man zu dieser Ueberzeugung durch die Ergebnisse von Versuchen gelangt, welche in riesengrossem Maassstabe und auf Kosten des Lebens vieler Tausende von Menschen angestellt worden sind. Diese Ergebnisse zeigen so folgerichtig, als dies der Natur der Sache nach nur möglich ist, dass die Excrete von Personen, welche mit den genannten Krankheiten behaftet sind, das Vermögen besitzen, bei anderen Individuen, in deren Organismus sie auf irgend eine Weise eindringen, die nämlichen Krankheitserscheinungen hervorzurufen und dass sie diese inficirenden Eigenschaften selbst dann nicht verlieren, wenn sie in grossen Mengen Wassers vertheilt werden. Für den näheren Nachweis dieser Thatsachen kann der sechste Bericht der *Rivers Pollution Commission* angezogen werden. Die inficirten Excrete gelangen hauptsächlich auf drei verschiedenen Wegen in das Trinkwasser: 1) dadurch, dass sich das Sielwasser von Städten, Dörfern etc. dem Wasser von Bächen oder Flüssen beimischt, denen später Trinkwasser entnommen wird; 2) dadurch, dass der flüssige Inhalt von Sielen, Cloaken und Senkgruben durch poröse Zwischenwände in benachbarte Brunnen oder Wasserbehälter einsickert und 3) dadurch, dass die Excrete als Dünger auf cultivirtes Land gebracht werden, dessen Abläufe mit Wasser, welches häuslichen Zwecken dient, in Berührung kommt.

Durch die Feststellung dieser Thatsachen und die furchtbaren Folgen, zu welchen ihre Vernachlässigung für die Bewohner sowohl ganzer

Ortschaften als auch vereinzelter Häuser geführt hat, ist im Laufe der letzten zehn Jahre die allgemeine Aufmerksamkeit mit grossem Nachdruck einem eingehenden Studium des Trinkwassers zugelenkt worden, dessen Ergebnisse in den folgenden Abschnitten zusammengefasst sind:

1) Verbesserungen in der Methode der chemischen Analyse des Trinkwassers, 2) Reinheit des Wassers, aus Quellen verschiedenen Ursprungs; 3) Reinigung des Wassers.

I. Verbesserungen in der Methode der chemischen Analyse des Trinkwassers.

Vor dem Jahre 1864 waren den Chemikern befriedigende Methoden bekannt für die quantitative Bestimmung 1) der in dem Wasser gelösten Gase, 2) der suspendirten mineralischen sowohl als organischen Substanzen, 3) des Gesammtgehaltes gelöster fester Bestandtheile, 4) des Ammoniaks und 5) der Härte oder seifezerstörenden Wirkung des Wassers. Allein sie besassen keine zuverlässigen Verfahrungsweisen für die Bestimmung der gelösten organischen Substanzen und des in der Form von Nitraten und Nitriten in dem Wasser vorhandenen Stickstoffs, obwohl es gerade diese Bestimmungen sind, welche vorzugsweise Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Zuträglichkeit des Wassers bieten, die erstere insofern sie wirklich vorhandene Verunreinigung nachweist, die letztere insofern sie einen berechtigten Schluss auf früher stattgefundene Verunreinigung des Wassers mit thierischen Substanzen gestattet. Man hatte versucht, bezüglich der gelösten organischen Substanzen experimentale Aufschlüsse zu gewinnen, 1) durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen der beim Verdampfen einer gewissen Menge Wassers erhaltene feste Rückstand erleidet; 2) durch Bestimmung des Volums einer gestellten Lösung von Kaliumpermanganat, welches ein gegebenes Volum Wasser entfärbt. Der Glühverlust des festen Rückstandes hat sich als eine sehr unzuverlässige Anzeige erwiesen, um daraus die Menge der vorhandenen organischen Substanzen zu folgern. Er kann ausschliesslich von verbrannter organischer Materie herrühren, ja es kann selbst eine grössere Menge organischer Substanzen vorhanden sein als der Glühverlust anzeigt, insofern ein Theil der letzteren bei der Veraschung in feuerbeständige Cyanide oder Cyanate übergeführt wird, andererseits wieder kann der Glühverlust ausschliesslich durch Verflüchtigung von Mineralsubstanzen bei der Glühtemperatur bedingt werden. Die Interpretation der analytischen Resultate war mithin eine so unsichere, dass sie als unnütz bezeichnet werden durfte. Darauf hat man versucht, die Menge der an dem Glühverluste betheiligten organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat zu bestimmen. Eine Lösung dieses Salzes überträgt rasch

Sauerstoff an viele Substanzen, welche sich mit diesem Elemente verbinden können. Wenn man z. B. eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Oxalsäure mit Permanganatlösung versetzt, so wird die Oxalsäure schnell zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und man hat durch den Versuch festgestellt, dass in diesem Falle 8 Theile reiner krystallisirter Oxalsäure fast genau 1 Thl. Sauerstoff aus dem Kaliumpermanganate aufnehmen, indem letzteres in Mangansulfat übergeht. Bei dieser Umwandlung verschwindet die reich violette Farbe der Permanganatlösung und an dem Nichtmehrverschwinden dieser charakteristischen Färbung ist die Beendigung der Oxydation leicht und sicher zu erkennen. Mit Oxalsäure verläuft diese Reaction in erwünschtester Weise. Leider ist dies aber mit anderen, in Wasser aufgelösten organischen Substanzen keineswegs der Fall, wie aus folgender Tabelle erhellt. Dieselbe verzeichnet die Ergebnisse von Versuchen, welche mit zehn durch bekannte Mengen verschiedener organischer Substanzen (in einem Falle durch eine bekannte Menge Natriumnitrits) künstlich verunreinigten Wasserproben angestellt worden sind.

Name der Substanz, von welcher 3 Thle in 100 000 Thln Wasser enthalten waren	Nach 10 Minuten absorbirter Sauerstoff	Nach 6 Stunden absorbirter Sauerstoff	Der Berechnung nach zur vollständigen Oxydation erforderlicher Sauerstoff	Theile organischer Substanz in 100 000 Thln Wasser
Arabisches Gummi	0·0102	0·0350	3·55	3·00
Rohrzucker	0·0064	0·0152	3·37	3·00
Stärke	0·0143	0·0302	3·55	3·00
Gelatine	0·0792	0·1836	6·76	3·00
Kreatin	0·0080	0·0172	6·59	3·00
Alkohol	0·0093	0·0164	6·26	3·00
Harnstoff	0·0092	0·0119	6·40	3·00
Hippursäure . . .	0·0328	0·0600	5·90	3·00
Kryst. Oxalsäure .	0·3747	0·3750	0·38	3·00
Natriumnitrit . .	0·6910	0·6913	0·00	0·00

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass von den untersuchten neun verschiedenen Arten organischer Substanzen nur die Oxalsäure vollständig oxydirt wurde, während selbst nach Verlauf von sechs Stunden Harnstoff, Hippursäure und Kreatin, drei Körper, welche in mit Sielwasser verunreinigtem Wasser leicht vorkommen können, im günstigsten Falle

kaum den funfzigsten Theil der zu der vollständigen Oxydation derselben der Rechnung nach erforderlichen Menge Sauerstoff aufnahmen. Auf der anderen Seite absorbirt das Mineralsalz Natriumnitrit, immer gleiche Gewichte vorausgesetzt, weit schneller und energischer Sauerstoff als alle oben untersuchten organischen Substanzen.

Die vor 1864 angewendeten Methoden für die Bestimmung des in der Form von Nitraten und Nitriten vorhandenen Stickstoffs waren umständlich und unzuverlässig.

Erst zu Anfang des Jahres 1867 wurden erfolgreiche Versuche gemacht, diese unerfreuliche Fehlerquelle aus der Analyse des Trinkwassers zu beseitigen. Zu jener Zeit begann man Verfahrungsweisen auszubilden, welche gestatten, einerseits die Hauptelemente der organischen Materie, den Kohlenstoff und den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, andererseits aber die Menge des in der Form von Nitraten auftretenden Stickstoffs auf eine einfache und sichere Weise zu ermitteln. Das erstere Verfahren besteht darin, 1 l. Wasser, dem man 15 cbcm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zugesetzt hat, in einer Glasschale abzudampfen. Die schweflige Säure zersetzt sowohl die Carbonate als auch die Nitrate und Nitrite, in dem einen Falle Kohlensäure, im anderen Stickstoff entwickelnd. Der Rückstand wird sorgfältig aus der Glasschale entfernt, mit Kupferoxyd gemischt und in dem Vacuum einer Verbrennungsröhre verbrannt, aus welcher vermittelst einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe die durch Verbrennung entstandenen Gase einem geeigneten, über der Quecksilberwanne befestigten Gefässe zugeführt werden. Auf diese Weise wird eine Mischung von Kohlensäure und Stickstoff erhalten, aus deren Analyse sich die Quantitäten „organischen Kohlenstoffs" und „organischen Stickstoffs" ableiten lassen, welche in dem Wasserrückstande enthalten sind. Die Zuverlässigkeit der mit Hilfe dieses Verfahrens gewonnenen Ergebnisse ist von einigen Vorsichtsmaassregeln abhängig, welche genau eingehalten werden müssen [1]). Die Handhabung der Apparate ist nicht ganz einfach und bedarf daher eines sorgfältig geschulten Experimentators. Allein wenn diesen Bedingungen Genüge geleistet ist, so liefert das Verfahren — wie eine siebenjährige, mehrere Tausende von Wasseranalysen umfassende Erfahrung gelehrt hat — Ergebnisse, welche allen praktischen Anforderungen genügen. So führt die Untersuchung eines Wassers, welches für 100 000 Thle einen Zusatz von 1·957 Thln Chininsulfat erhalten hatte, zu folgenden Zahlen:

---

[1]) E. Frankland und H. E. Armstrong, Chem. Soc. J. XXI, 77; vergl. auch Sutton, Volumetr. Analysis, 255.

	Wirklich vorhanden.	Analytisch ermittelt. I.	II.
Organischer Kohlenstoff in 100 000 Thln Wasser	0·857 Thl.	0·912	0·904
Organischer Stickstoff in 100 000 Thln Wasser	0·100 Thl.	0·0996	0·098

Bei einem anderen Wasser waren auf 100 000 Thle 0·9785 Thle Chininsulfat zugesetzt worden. Man fand:

	Wirklich vorhanden.	Analytisch ermittelt. I.	II.	III.
Organischer Kohlenstoff in 100 000 Thln Wasser	0·429	0·435	0·442	0·440
Organischer Stickstoff in 100 000 Thln Wasser	0·050	0·047	0·048	0·048

Endlich gab ein drittes Wasser, bei welchem der Zusatz von Chininsulfat 0·09785 Thle auf 100 000 Thle betragen hatte, nach dem Verdampfen und der Verbrennung:

	Wirklich vorhanden.	Analytisch ermittelt. I.	II.	III.
Organischer Kohlenstoff in 100 000 Thln Wasser	0·043	0·047	0·050	0·055
Organischer Stickstoff in 100 000 Thln Wasser	0·005	0·006	0·005	0·006

Diese nahe Uebereinstimmung erscheint um so bemerkenswerther, wenn man bedenkt, dass die wirkliche Gewichtsmenge des in 1 l. des untersuchten Wassers vorhandenen Stickstoffs in der letztangeführten Versuchsreihe nur 0·00005 g beträgt, eine Gewichtsmenge, welche sich mit Hilfe selbst der schärfsten ponderalen Methoden kaum mehr ermitteln lässt.

In ihrer Anwendung für die Untersuchung eines gegebenen Wassers lässt sich die Genauigkeit dieser Methode begreiflich nur durch die Gleichartigkeit der Ergebnisse prüfen, welche in Duplicatanalysen erhalten werden. Es scheint von Interesse, zur Bethätigung des Gesagten, die Ergebnisse einiger mit Hilfe des neuen Verfahrens ausgeführten Wasseranalysen zu verzeichnen.

Wasser von Londoner Wasserleitungen.

		I.	II.
Themse	Organischer Kohlenstoff	0·280	0·285
	do. Stickstoff	0·032	0·035
River Lea	Organischer Kohlenstoff	0·157	0·148
	do. Stickstoff	0·026	0·030
New River	Organischer Kohlenstoff	0·231	0·239
	do. Stickstoff	0·042	0·042
Kent-Company	Organischer Kohlenstoff	0·054	0·056
	do. Stickstoff	0·016	0·017

Für die Bestimmung des organischen Stickstoffs hat man eine viel einfachere Methode in Vorschlag gebracht. Sie gründet sich auf die bemerkenswerthe Umwandlung, welche Albumin und einige andere organische Substanzen bei lange fortgesetztem Kochen mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat erfahren, wobei der Stickstoff ganz oder theilweise in Ammoniak übergeht. Leider ist diese Umwandlung selten oder niemals vollständig; ebenso ist das Verhältniss des entwickelten Stickstoffs zu dem Gesammtgehalte für verschiedene Classen organischer Substanzen, wie z. B. für Strychnin, Narcotin und Chinin, ein wechselndes. Für die verschiedenen Gattungen organischer Materie, welche im Trinkwasser und in anderem Wasser vorhanden sind, hat man gefunden, dass der entwickelte Stickstoff zwischen der Hälfte und weniger als einem Achtel des Gesammtgehaltes schwankt. Es scheint daher, dass diese Methode keine zuverlässigen Ergebnisse liefert; überdies trägt sie dem organischen Kohlenstoffe keine Rechnung, dessen Bestimmung nicht minder wichtig ist, als die des organischen Stickstoffs.

Von den obenangeführten neuen Methoden für die Bestimmung des in Form von Nitraten und Nitriten vorhandenen Stickstoffs gründet sich die erste auf die Umwandlung des Stickstoffs dieser Salze in Stickoxyd. Zu dem Ende wird der feste Rückstand, welcher beim Verdampfen eines halben Liters Wasser (behufs Bestimmung des Gesammtgehaltes an festen Bestandtheilen) erhalten wird, mit einer kleinen Menge destillirten Wassers übergossen und zur Ueberführung der Chloride in Sulfate mit einem kleinen Ueberschusse von Silbersulfat behandelt. Das filtrirte Wasser wird bis zum Volum von wenigen cbcm eingedampft. Man vermischt es mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, um es alsdann in einer geeigneten Glasröhre heftig mit Quecksilber zu schütteln. In drei bis fünf Minuten ist die Reaction vollendet, so dass das entwickelte Stickoxyd nur noch über Quecksilber in eine Messröhre gebracht zu werden braucht, um gemessen zu werden. Da das Volum des eingedampften Wassers ein halbes Liter betrug, das Stickoxyd aber gerade das doppelte Volum des in ihm enthaltenen Stickstoffs einnimmt, so giebt das abgelesene Stickstoffvolum das Volum Stickstoff an, welches in der Form von Nitriten und Nitraten in einem Liter Wasser enthalten ist. Aus diesen Daten lässt sich die Gewichtsmenge Stickstoff in dieser Form für 100 000 Thle Wasser mit Leichtigkeit berechnen [1]). Durch die Gegenwart organischer Materie im Wasser wird die Genauigkeit dieser Methode nicht beeinträchtigt, wohl aber ist das Vorhandensein einer sehr grossen Menge von festen Bestandtheilen hinderlich, wie sie im Meerwasser oder in Mineralwassern vorkommt. In diesen Fällen ist daher dieses Verfahren nicht anwendbar.

---

[1]) E. Frankland u. H. E. Armstrong, Chem. Soc. J. XXI, 101.

Bei Anwendung der zweiten Methode für die Bestimmung des in der Gestalt von Nitriten und Nitraten vorhandenen Stickstoffs wird letzterer in Ammoniak übergeführt, dessen Menge man mit Hilfe der Nessler'schen Flüssigkeit ermittelt. 200 cbcm Wasser mit kaustischem Natron bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, werden in einer Porcellanschale rasch bis auf 70 cbcm eingedampft und in einen hohen Cylinder gegossen, in welchem sich einige Fragmente Aluminiumfolie befinden. In fünf bis sechs Stunden ist der ganze Stickstoff der salpetrigsauren und salpetersauren Salze in Ammoniak verwandelt, welches abdestillirt und mittelst der Nessler'schen Flüssigkeit bestimmt wird. Das Verfahren ist genau, so lange die Menge der vorhandenen organischen Materie gering ist, bei grösseren Mengen wird es fehlerhaft, da die organische Materie beim Kochen mit Alkali gleichfalls Ammoniak entwickelt.

Die Anwendung dieser verbesserten Methode für die Untersuchung mehrerer Tausende verschiedener theils reiner, theils verunreinigter Wasser hat in unzweifelhafter Weise festgestellt, dass lösliche thierische Stoffe, wie sie in den Sielwässern, in dem Inhalt der Cloaken und Senkgruben und endlich im Dünger vorkommen, bei ihrem Uebergang in Bäche, Ströme und Seen nur äusserst langsam, dagegen in den Poren des offenen Landes sehr schnell oxydirt werden. Wo die Oxydation eine vollständige ist, gehen diese Stoffe geradezu in Mineralsubstanzen auf; der Kohlenstoff verwandelt sich in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser, während der Stickstoff die Form theilweise von Ammoniak, vorzugsweise aber von Salpetersäure und salpetriger Säure annimmt, welche mit den dem Wasser der Erde entnommenen Basen Nitrate und Nitrite erzeugen, und auf diese Weise die Kunde der Verunreinigung durch Fäcalsubstanzen oder analoge Materien verzeichnen, welche das Wasser, seit es zum letzten Male als Regen zur Erde niederkam, erfahren hat.

Es schien von Interesse, einen concreten Ausdruck für die Grösse dieser früheren Verunreinigung mit thierischen Substanzen zu gewinnen, über welchen uns die Kenntniss der Vergangenheit des Wassers Auskunft giebt. Einen solchen Ausdruck hat man erhalten, indem man als Maassstab der Vergleichung das Durchschnittsquantum gebundenen Stickstoffs wählt, welches nach den Analysen von A. W. Hofmann und H. M. Witt[1]) 100 000 Thle des Londoner Sielwassers (*Sewage*) in Lösung enthalten. Wenn man in Einheiten dieses Maassstabes die frühere thierische Verunreinigung eines Wassers nach der Menge von Ammoniak, von Nitraten und Nitriten bemisst, welches es in Lösung hält, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass das Regen-

[1]) Hofmann und Witt, First Appendix to the Report of the Metropolitan Main Drainage-Commission 1857.

wasser selbst diese Substanzen, obwohl nur in äusserst geringer Menge, enthält. Die mittlere Quantität Stickstoff im Regenwasser haben sehr zahlreiche Analysen zu 0·032 Thln in 100 000 ergeben, und wenn man diesen Betrag von der Menge Stickstoff (in der Form von Ammoniak, von Nitraten und Nitriten) abzieht, welche die Analyse eines Trinkwassers ergeben hat, so bleibt nur selten ein Rest, es sei denn das Wasser durch thierische Materien verunreinigt gewesen. So fand man, dass von 198 Gebirgswassern, welche von der *Rivers Pollution Commission* gesammelt und untersucht wurden, nur 19 in 100 000 Thln mehr als 0·032 Thle Stickstoff in der Form von Ammoniak, Nitraten und Nitriten enthielten, und unter diesen letzteren wiederum war keines, von dem man hätte sagen können, dass die Möglichkeit einer Verunreinigung mit thierischen Stoffen absolut ausgeschlossen gewesen wäre. Ebenso zeigten von 21 Quellwassern unzweifelhaft unbefleckten Ursprungs nur zwei einen etwas grösseren Gehalt als 0·032 Thle, und auch bei diesen war der Ueberschuss ein sehr geringer.

Hat man die angeführte Zahl in Abzug gebracht, so bezeichnet der Rest, wenn ein solcher bleibt, den Stickstoff, welcher der Oxydation thierischer in das Wasser gelangter Stoffe seinen Ursprung verdankt. So enthält ein Wasser, in welchem die Analyse 0·326 Thle Stickstoff (in der Form von Ammoniak, von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen) in 100 000 Thln nachgewiesen hat, 0·326 — 0·032 = 0·294 Thle Stickstoff von thierischer Materie stammend. Dies ist nun in der That die Menge des gebundenen Stickstoffs, welcher in 2·940 Thln des Durchschnittsinhaltes der Londoner Siele enthalten ist, und deshalb sagt man, ein solches Wasser zeigt in 100 000 Thln 2·940 Thle früherer thierischer Verunreinigung oder in anderen Worten, 100 000 Pfd. Wasser enthalten den mineral gewordenen Rückstand einer Menge thierischer Materie, welcher dem in 2·940 Pfd. mittleren Londoner Sielwassers enthaltenen entspricht.

II. Reinheit des Wassers aus Quellen verschiedenen Ursprungs.

Die verbesserten analytischen Methoden, welche oben skizzirt wurden, haben eine erschöpfende Untersuchung von Trinkwassern verschiedensten Ursprungs ermöglicht. Diese Untersuchung, welche in umfassendem Maassstabe von der *Rivers Pollution Commission* ausgeführt wurde, ist dem Wasser durch alle Phasen seines Kreislaufes gefolgt. Wasser, wie es die Wolke bald nach ihrer Verdichtung aus farblos durchsichtigem Dampfe zur Erde niedersendet, Wasser, wie es in Bächen und Strömen fliesst, nachdem es den Boden, auf welchen es fiel, gewaschen hat, Wasser, wie es sich nach dem Durchsickern durch

verschiedene geologische Formationen in verschiedener Tiefe ansammelt, das Wasser endlich nach seiner Rückkehr in den Ocean ist nach einander Gegenstand der Forschung gewesen. Diese Forschung zeigt, dass das Wasser alsbald nach seinem Heraustreten aus dem dampfförmigen Zustande schon als Wolke und Regen mit atmosphärischen Beimengungen mehr oder weniger verunreinigt wird. Auf der Erde angelangt fliesst es über deren Oberfläche oder sickert durch Schichten, welche bis zu einem gewissen Grade löslich sind und es nimmt alsdann weitere Verunreinigungen auf, welche diejenigen vermehren oder ersetzen, welche es der Atmosphäre entlehnt hatte. Wasser wird auf diese Weise für häusliche Zwecke bald mehr, bald weniger geeignet.

Trinkwasser lassen sich zweckmässig in folgender Weise classificiren.

1) Regenwasser.
2) Bergland-Tagewasser *(upland surface water).*
   a) Bergland-Tagewasser aus nicht kalkigen Schichten oder Schichten, welche weder Calciumcarbonat noch Calciumsulfat enthalten.
   b) Bergland-Tagewasser aus kalkigen Schichten.
3) Tagewasser von cultivirtem Lande:
   a) von nichtkalkigen Schichten,
   b) von kalkigen Schichten.
4) Flachbrunnenwasser.
5) Tiefbrunnenwasser:
   a) aus nichtkalkigen Schichten,
   b) aus kalkigen Schichten.
6) Quellwasser:
   a) aus nichtkalkigen Schichten,
   b) aus kalkigen Schichten.

Die ausführliche Untersuchung von Wassern, welche der Oberschicht der wichtigsten geologischen Formationen Grossbritanniens entnommen wurden oder welche diese Formationen durchsickert hatten, bietet willkommene Anhaltspunkte für die Beurtheilung des relativen Werthes der diesen verschiedenen Quellen entstammenden Trinkwasser. Die Ergebnisse dieser Forschung lassen keinen Zweifel über die Quellen, welche das beste Wasser für den Hausgebrauch liefern; sie zeigen, dass das Regenwasser allerdings die kleinste Menge von feuerbeständigen Verunreinigungen, keineswegs aber die kleinste Menge von der am meisten zu fürchtenden Verunreinigung, nämlich von organischer Materie, enthält. Der Regentropfen verdichtet in seiner Masse den organischen Staub und Schmutz eines gewaltigen atmosphärischen Luftvolums, die man jedesmal in der Atmosphäre schweben sieht, wenn sie von einem Sonnenstrahl beleuchtet werden. Obwohl das Regenwasser, wenn es von den Dächern von Häusern gesammelt wird, welche entfernt von

Städten stehen, und wenn man überdies Sorge trägt, es zweckmässig aufzubewahren und zu filtriren, ganz unzweifelhaft ein gutes und gesundes Trinkwasser zu liefern im Stande ist, so begegnet man einem solchen trinkbaren Regenwasser doch nur in höchst seltenen Fällen. Wenn man dagegen das Regenwasser von der Oberfläche uncultivirten Bodens ableitet, in Seen oder Sammelteichen aufspeichert und durch Sand filtrirt, so erhält es alle Eigenschaften eines für sämmtliche Zwecke des Haushalts und zumal der Fabrikation wohlgeeigneten Wassers. Zahlreiche grosse Städte Englands sowohl als Schottlands werden mit solchem Wasser versorgt. Nichtkalkigen Schichten giebt man als Sammelgrund den Vorzug; alsdann ist das Wasser weich und lässt sich mit Vortheil zum Waschen und zu der Mehrzahl von industriellen Operationen verwenden. Es ist fast immer zuträglich, ist indessen des Oefteren wegen Anwesenheit grösserer Mengen gelöster Torfsubstanz von weniger gutem Geschmack. Diesem Uebel kann indessen durch Anwendung von Sandfiltern wesentlich gesteuert werden. Das Wasser, welches Liverpool den Abhängen des Rivington Pike entnimmt, wird auf diese Weise gereinigt. Dies ist indessen der einzige dem Verfasser bekannt gewordene Fall solcher Reinigung; in der Regel hält man derartiges Wasser für hinreichend gereinigt, wenn man es längere Zeit in den Sammelteichen sich hat absetzen lassen.

Wenn schon rasches Filtriren durch eine Sandschicht von wenigen Fuss Tiefe, welche einen Theil der gelösten organischen Materie zurückhält, die Beschaffenheit des Wassers wesentlich zu bessern vermag, so kann es nicht befremden, dass sich diese Verbesserung noch in weit höherem Maasse zu erkennen giebt, wenn das Wasser tiefen Brunnen oder Quellen entnommen wird, zu denen es sich erst durch das langsame natürliche Hindurchsickern durch dicke Schichten von Gestein und Erde seinen Weg bahnen musste. Unter diesen Umständen kommt die kräftig oxydirende Wirkung des porösen und durchlüfteten Bodens auf die in dem Wasser gelöste organische Materie zur vollen Geltung, kann doch selbst unter den weit minder günstigen Bedingungen zeitweise unterbrochener künstlicher Abwärtsfiltration dem Sielwasser beinahe der ganze Gehalt an gelöster organischer Materie entzogen werden. Es ist daher begreiflich, dass Wasser, welches weit weniger organische Materie enthält als Sielwasser, durch die natürliche Filtration, welche es in Tiefbrunnen- oder Quellwasser verwandelt, nahezu oder vollständig gereinigt wird. Andererseits hat man gefunden, dass Berührung mit der Luft allein, selbst wenn ihre oxydirenden Eigenschaften durch heftiges Schütteln mit dem Wasser möglichst zur Geltung kommen, auf die Entfernung verunreinigender organischer Materie aus dem Wasser eine verhältnissmässig nur geringe Wirkung ausübt.

Wasser, welches von cultivirtem Land abfliesst, ist stets mehr oder weniger mit der organischen Materie des Düngers verunreinigt. Solches

Wasser findet sich in grosser Menge in Flüssen und Strömen, nachdem sie das Gebirge verlassen haben. Selbst wenn es von den Sielwassern der Städte und Dörfer vollständig unbefleckt geblieben, ist es für häusliche Zwecke nicht brauchbar, allein, wenn es noch weiter durch Aufnahme von Fäcalsubstanzen verunreinigt wird, so ist sein Gebrauch als Trinkwasser oder für culinare Zwecke geradezu mit Gefahr für die Gesundheit verbunden. Noch viel gesundheitsgefährlicher ist das Wasser der Flachbrunnen, ganz einerlei aus welcher geologischen Formation sie schöpfen, zumal aber wenn sie sich, wie dies in der Regel der Fall ist, in der Nähe von Sielen, Cloaken oder Senkgruben befinden. In vielen Fällen hat sich der Ausbruch epidemischer Krankheiten in Städten und Dörfern mit Sicherheit auf den Gebrauch solchen Wassers zurückführen lassen; und man hat Grund zu glauben, dass das sporadische Auftreten von Typhus in isolirten Landhäusern nicht selten derselben Ursache zuzuschreiben ist.

Was Zuträglichkeit, guten Geschmack und allgemeine Anwendbarkeit als Trinkwasser und für den Gebrauch in der Küche anlangt, so lässt sich aus den vorliegenden Untersuchungen die folgende Classification aufstellen, in welcher die Wasser nach ihrer Güte und nach der Quelle, aus welcher sie stammen, geordnet sind.

Zuträglich	1) Quellwasser 2) Tiefbrunnenwasser 3) Bergland-Tagewasser	vortrefflichen Geschmacks.
Verdächtig	4) Regenwasser 5) Tagewasser von cultivirtem Land	ziemlich guten Geschmacks.
Gefährlich	6) Flusswasser mit Sielwasser verunreinigt. 7) Flachbrunnenwasser	guten Geschmacks.

Für ausschliesslich häusliche Zwecke sollte der Vorzug stets dem Quell- und Tiefbrunnenwasser, selbst vor Bergland-Tagewasser gegeben werden und nicht nur, weil sie in chemischer Hinsicht reiner und auch besseren Geschmacks sind, sondern auch weil sie sich ihrer physikalischen Eigenschaften halber ganz besonders für den Hausgebrauch eignen. Sie sind fast durchgehends klar, farblos und durchsichtig, Eigenschaften, welche sie in hohem Grade als Trinkwasser empfehlen, während die Gleichmässigkeit ihrer Temperatur das ganze Jahr hindurch im Sommer erfrischt und im Winter allzuschnelles Gefrieren verhindert. Der Besitz eines solchen Wassers ist ein unschätzbares Gut für die Gemeinde, dessen Erhaltung und Verwerthung denen, welche über die öffentliche Gesundheitspflege zu wachen haben, nicht warm genug ans Herz gelegt werden kann.

Die vorstehenden Bemerkungen gelten ausschliesslich für Wasser, welches zum Trinken oder zum Gebrauch in der Küche bestimmt ist, Anwendungen, welchen allerdings, vom sanitären Standpunkte aus betrachtet, eine vorwaltende Wichtigkeit beiwohnt. Allein eine grosse Menge des für Haushaltszwecke verwertheten Wassers dient zum Waschen, während es in manchen Städten massenhaft für industrielle Operationen verwendet wird. Für alle diese Zwecke ist eine erste Bedingung, dass das Wasser weich sei, eine Eigenschaft, welche mit denen der Zuträglichkeit und des reinen Geschmacks nicht immer Hand in Hand geht. Nach der Weichheit classificirt nehmen die Wasser verschiedenen Ursprungs folgende Rangordnung ein:

1) Regenwasser,
2) Bergland-Tagewasser,
3) Tagewasser von cultivirtem Land,
4) Verunreinigtes Flusswasser,
5) Quellwasser,
6) Tiefbrunnenwasser,
7) Flachbrunnenwasser.

Die Interessen der Wäscherin und des Fabrikanten stehen offenbar denjenigen des Hauseigenthümers gegenüber, insofern die ersteren einem minder wohlschmeckenden und selbst ungesunden Wasser den Vorzug geben können vor solchem, welches einen guten Geschmack besitzt und zuträglich ist. Harte Wasser lassen sich aber in der grossen Mehrzahl von Fällen auf leichte und billige Weise in weiche verwandeln, so dass die Interessen der Industrie und der Hauswirthschaft mit einander versöhnt werden. In dem Clark'schen Verfahren der Wasserenthärtung steht dem Gesundheitsbeamten einer Stadt ein Mittel zur Verfügung, mit Hilfe dessen er Quell- und Tiefbrunnenwasser für die Zwecke des Waschens und für industrielle Operationen verwerthbar machen kann, ohne den Geschmack und die Zuträglichkeit derselben zu beeinträchtigen.

Die Ergebnisse der in Rede stehenden Untersuchungen werfen nicht minder ein helles Licht auf den Einfluss, welchen verschiedene geologische Formationen auf das mit ihnen in Berührung kommende Wasser ausüben. Sie zeigen, wie zu erwarten stand, dass die Härte eines Wassers, *caeteris paribus,* von dem chemischen Charakter des Bodens oder Gesteins abhängt, auf welche es auffällt oder durch welche es hindurchsickert. Bodenarten und Gesteine, welche dem Wasser andere als Kalium- und Natriumsalze zuführen, machen es mehr oder weniger hart, und da die härtebringenden Salze fast immer die Verbindungen des Kalkes und der Magnesia mit Kohlensäure und Schwefelsäure sind, so folgt daraus, dass Kreide, Kalkstein, Dolomit und Selenit (Gyps) führende Gebirgsarten diejenigen sind, welchen fast ausschliesslich das Wasser seine Härte verdankt.

Unter den verschiedenen britischen Formationen sind es die folgenden, welche in der Regel weiches Wasser liefern:

1) Plutonische,
2) Metamorphische,
3) Cambrische,
4) Silurische (nichtkalkige),
5) Devonische (nichtkalkige),
6) „Millstone grit"
7) Nichtkalkige Gesteine der Kohlenformation,
8) Unterer Grünsand,
9) London und Oxford Thon,
10) Bagshotschichten,
11) Nichtkalkiger Kies.

Andererseits führen folgende geologische Formationen fast ausschliesslich hartes Wasser:

1) Silurische (kalkige),
2) Devonische (kalkige),
3) Bergkalk,
4) Kalkiges Gestein der Kohlenformation,
5) Neuer rother Sandstein,
6) Sandsteinconglomerat,
7) Lias,
8) Oolith,
9) Oberer Grünsand,
10) Kreide.

Der Einfluss der geologischen Formation auf den Geschmack und die Zuträglichkeit eines Wassers, obwohl für die Sinne weniger wahrnehmbar, ist gleichwohl weit davon entfernt, unerheblich zu sein. Bei Tagewassern ist dieser Einfluss grösstentheils verhüllt, des Oefteren auch gänzlich aufgehoben, durch die Ablagerung von vegetabilischer Materie auf der Oberfläche der Felsarten; und so kommt es, dass von Verunreinigung freigebliebene Tagewasser der verschiedensten geologischen Formationen, obwohl sie sehr ungleiche Härte besitzen und sehr verschiedene Mengen saliner Bestandtheile enthalten können, gleichwohl, was den Gehalt an organischer Materie anlangt und somit auch hinsichtlich ihres Geschmacks und ihrer Zuträglichkeit nur wenig von einander abweichen. Allein wenn das Wasser durch dicke Schichten einer Felsart durchsickert, so muss seine Beschaffenheit, wenn es später als Quell- oder Tiefbrunnenwasser auftritt, wesentlich von der Natur des Materials abhängen, welche es durchmessen hat. Wenn diese Formation an löslichen salinen Bestandtheilen reich ist, so wird das Wasser eine grosse Menge mineraler Verunreinigung aufnehmen, wie dies häufig genug der Fall ist, wenn es durch kohleführendes Gestein, durch Lias und durch salzführenden Mergel hindurchgeht. Wenn die Gebirgsart

Ergebnisse der Analys

Name des Wassers.	Gesammtmenge der festen Bestandtheile.	Organischer Kohlenstoff.	Organisher Stickstoff.	Ammoniak.
Quellwasser:				
Weich, Plymouth (Wasserleitung)	3·50	0·050	0·019	0
Hart, von St. Winifred's Well, Holywell, Wales	36·44	0·045	0·009	0
Tiefbrunnenwasser:				
Weich, von Harston bei Cambridge	28·24	0·028	0·003	0·005
Hart, von Ventnor, Insel Wight	29·48	0·043	0·003	0·00
Bergland-Tagewasser:				
Weich, Glasgow, Wasserleitung vom Loch Katrine	2·40	0·185	0·022	0·00
Hart, Gloucester (Wasserleitung)	24·82	0·375	0·042	0
Regenwasser:				
Weich, von Rothamstead bei London	4·14	0·122	0·023	0·026
Hart, von Land's End, Cornwall	42·80	0·131	0·034	0
Tagewasser von cultivirtem Land:				
Weich, Falmouth (Wasserleitung)	8·76	0·238	0·038	0·004
Hart, Cheltenham (Wasserleitung)	21·22	0·123	0·036	0
Verunreinigtes Flusswasser:				
Weich, Tunbridge (Wasserleitung von dem Medway)	15·08	0·207	0.052	0·009
Hart, London (Wasserleitung von der Themse)	31·44	0·327	0·039	0·002
Flachbrunnenwasser:				
Weich, von Ivybridge, Devonshire	12·08	0·295	0·123	0·630
Hart, von einer Pumpe in Queen Square, Bloomsbury, London	276·50	0·324	0·191	1·550
Seewasser:				
Von Worthing, eine Meile von der Küste	3946·00	0·194	0·207	0·002

uf 100 000 Thle Wasser berechnet.

...tick- ...ff als ...itrate und ...itrite.	Gesammtgehalt an gebundenem Stickstoff.	Frühere Verunreinigung mit thierischen Substanzen.	Chlor	Härte			Bemerkungen.
				Temporäre	Permanente	Totale.	
0	0·019	0	1·30	0	2·1	2·1	Klar und trinkbar.
[illegible]	0·009	0	6·30	19·1	5·4	24·5	" " "
0	0·044	90	1·90	1·1	2·5	3·6	" " "
...014	0·018	0	4·15	16·7	5·1	21·8	" " "
0	0·023	0	0·85	0	0·9	0·9	Leicht getrübt, angenehmen Geschmacks.
...026	0·068	0	1·52	16·0	3·6	19·6	Trübe, von weniger gutem Geschmack.
[illegible]	0·044	0	0·35	0	0	0	Leicht getrübt, von ziemlich gutem Geschmack.
...020	0·054	0	21·80	0	10·0	10·0	Leicht getrübt, von ziemlich gutem Geschmack.
...258	0·299	2·290	2·75	0	2·7	2·7	Leicht getrübt, guten Geschmacks.
...305	0·341	2·730	1·35	9·1	6·0	15·1	" " " "
...180	0·239	1·550	2·40	1·0	7·0	8·0	Trübe, guten Geschmacks.
...181	0·222	1·510	1·90	18·6	5·0	23·6	Leicht getrübt, guten Geschmacks.
...049	0.691	5·360	2·90	0·8	4·6	5·4	Trübe, guten Geschmacks.
1...179	19·646	194·230	18·80	34·5	106·0	140·5	Klar, guten Geschmacks.
...005	0·214	0	1996·20	71·3	945·5	1016·8	

vielfach zerklüftet und von Gängen und Spalten durchsetzt ist, wie der Bergkalk z. B., so unterscheidet sich das unten austretende Wasser nur wenig von dem Tagewasser der Oberfläche und enthält noch den grösseren Theil der Verunreinigungen, welche es ursprünglich aufgenommen hatte. Allein wenn die Felsart gleichartig porös ist, wie die Kreide, der Oolith, der Grünsand oder der Sandstein, so wird die anfangs vorhandene organische Materie nachgerade oxydirt und in harmlose Mineralsubstanzen verwandelt. Die wasserführenden Schichten, welche diese wünschenswerthe Umbildung in besonders hohem Grade bewirken, und denen vorzugsweise ein perlendes, farblos-durchsichtiges, wohlschmeckendes und gesundes Wasser entquillt, sind

1) Die Kreide,
2) Der Oolith,
3) Der Grünsand,
4) Der neue rothe und conglomeratische Sandstein.

Sämmtliche löslichen Bestandtheile und ein grosser Theil der suspendirten Materie, welche das Fluss- und Stromwasser enthält, werden schliesslich dem Ocean zugeführt, wo sie, da kaum irgend eine dieser Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, wenn das Wasser verdampft, zurückbleiben. Die Analyse des Regenwassers hat dagegen nachgewiesen, dass ein kleiner Bruchtheil dieser salinen Bestandtheile, der aber einen gewaltigen Gesammtbetrag liefert, durch die Seewinde dem Lande wieder zugeführt wird. Die Welle, die sich schäumend an dem Gestade bricht, sendet in die Atmosphäre Tausende von Seewasserbläschen, welche sich, da sie im Verhältniss zu ihrer Masse grosse Oberflächen bieten, lange Zeit in der Luft schwebend erhalten. Wenn die Luft feucht ist, so verschmelzen sie mit den Wolken und dem Nebel und fallen als Regen nieder; ist die Luft dagegen trocken, so verdampft der wässerige Antheil und es bleibt ein fester Salzrückstand, welcher begreiflich noch weit feiner zertheilt ist und deshalb noch viel länger in der Atmosphäre suspendirt bleibt als das Bläschen, welches ihn lieferte. Diese kleinen Salzpartikelchen, welche das Spectroskop in der Atmosphäre allezeit erkennen lässt, sinken entweder allmählich auf Land und Meer herab oder werden von dem fallenden Regen niedergewaschen. Vergleicht man indessen die einerseits in den Flüssen dem Meere zuströmenden mit den dem Lande wiederkehrenden Mengen saliner Materie, so leuchtet ein, dass ein grosser Ueberschuss dem Ocean verbleibt, dessen Wasser ausserordentlich viel reicher ist an Salzbestandtheilen, als das Wasser der Quellen, Bäche und Flüsse. Das Meerwasser enthält in der Regel sogar weit mehr organische Materie als das süsse Wasser, selbst wenn letzteres wesentlich verunreinigt ist. Allein die organische Materie des verunreinigten Flusswassers ist todt und fäulnissfähig, während gewichtige Gründe für die Annahme vorliegen, dass

nahezu die ganze Menge der im Meerwasser vorhandenen aus lebendigen Organismen besteht.

Die Tabelle a. S. 60 u. 61 enthält die Ergebnisse der Analyse von vierzehn Wassern, welche als Typen der sieben oben bezeichneten Classen von Trinkwassern betrachtet werden können. Zum Zweck der Vergleichung ist die Zusammensetzung des Meerwassers beigefügt.

III. Reinigung des Wassers.

Man hat oft behauptet, allein ohne Beweise für diese Behauptung zu geben, dass sich die organische Materie, welche in den Sielwassern und anderen die Ströme verunreinigenden Flüssigkeiten enthalten ist, während des Fliessens dieser Ströme schnell oxydire, und dass, wenn Sielwasser mit dem zwanzigfachen Volum Flusswasser gemischt ist, die organische Materie, welche in ersteren enthalten ist, oxydirt und vollständig zerstört sei, wenn das Wasser einen Weg von einem Dutzend Meilen (engl.) zurückgelegt habe. Die folgenden Beobachtungen und Versuche über diese angebliche Zerstörung der organischen Materie im Sielwasser sind von der *Rivers Pollution Commission* angestellt worden.

Der Fluss Mersey fliesst, nachdem er oberhalb der Brücke von Stretford Road die Sielwasser mancher Städte und Fabriken aufgenommen hat, von dort 13 Meilen (engl.) bis zu seiner Vereinigung mit dem Irwell ohne eine wesentliche Verunreinigung zu erfahren, obwohl sein Wasserreichthum durch die Aufnahme reiner Zuflüsse etwas vermehrt wird. Der Fluss Irwell fällt, nachdem er Manchester passirt hat, bei Throstlenest über ein Wehr und läuft alsdann 11 Meilen weit bis zu seiner Vereinigung mit dem Mersey ohne weitere erhebliche Verunreinigung und ohne wesentlichen Zufluss reinen Wassers. Endlich vereinigt sich der Fluss Darwen, stark verunreinigt durch das Sielwasser von Over Darwen, Lower Darwen und Blackburn, nahe unterhalb der letztgenannten Stadt mit dem Blakewater und fliesst alsdann 13 Meilen bis nahe zu seiner Vereinigung mit dem Ribble bei Walton-le-Dale ohne weitere Verunreinigung, obwohl sich sein Wasserreichthum während dieses Theils seines Laufs mehr als verdoppelt durch die Aufnahme der Flüsse Roodlesworth, des Alum House Bachs und zahlreicher anderer Zuflüsse, welche sämmtlich frei von Verunreinigungen sind. Wasserproben wurden an dem oberen und unteren Theile des Laufes der bezeichneten Flüsse genommen.

Die Ergebnisse der Analyse sind in der Tabelle auf folgender Seite zusammengestellt.

Diese Zahlen dürfen nicht allzu ängstlich interpretirt werden, denn es ist klar, dass das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile von Flusswasser in so hohem Grade verunreinigt, wie diejenigen, mit denen man experimentirte, an einer gegebenen Stelle des Stromlaufes zu ver-

Name	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Suspendirte Materie			Temperatur des Wassers
			Minerale	Organische	Gesammtgehalt	
Irwell bei dem Wehr von Throstlenest, 12. März 1869	2·104	0·248	1·84	0·96	2.80	6·2°
Irwell bei seiner Vereinigung[1]) mit dem Mersey, 12. März 1869	2·009	0·304	0·96	0·48	1·44	6·8°
Irwell bei dem Wehr von Throstlenest, 13. Mai 1869	2·156	0·238	1·18	1·86	3·04	12·2°
Irwell bei seiner Vereinigung mit dem Mersey, 13. Mai 1869	2·374	0·210	1·88	2·40	4·28	13·3°
Irwell bei dem Wehr von Throstlenest, 11. Juni 1869, 8 Uhr 30 Minuten Vormittags	2·134	0·239	2·66	2·72	5·38	17·8°
Irwell bei seiner Vereinigung mit dem Mersey, 11. Juni 1869, 6 Uhr 10 Minuten Vormittags	1·502	0·241	2·28	1·88	4·16	17·8°
Mersey bei der Brücke von Stretford Road, 12. März 1869	0·720	0·095	0·94	0·30	1·24	4·3°
Mersey bei seiner Vereinigung mit dem Irwell, 12. März 1869	0·570	0·078	0·84	0·26	1·10	4·8°
Darwen nach seiner Vereinigung mit dem Blakewater, 10. März 1869	2·127	0·295	1·78	1·78	3·56	10·7°
Darwen bei Walton-le-Dale, 10. März 1869	1·289	0·141	0·62	0·18	0·80	6·8°

schiedenen Zeiten beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein muss. Auch ist es nicht möglich, dieselbe Wassermasse mehrere Meilen weit einen Strom hinab zu verfolgen, weil sich die verschiedenen Theile in dem Querschnitt eines Flusses mit ungleichen Geschwindigkeiten bewegen und daher keine Wassermasse zwischen zwei Querschnitten

[1]) Zwischen den beiden Punkten, an welchen diese Proben genommen wurden, wird das Wasser des Irwell reichlich mit Luft gemischt, indem es nach einander über verschiedene Wehre fällt, deren Gesammthöhe $34\frac{1}{2}$ Fuss (11 m) beträgt; hunderte von Metern weit unterhalb der Wehre ist das Wasser mit Schaum bedeckt.

während des Stromlaufes ihre Identität bewahren kann. Es ist daher in hohem Grade unwahrscheinlich, dass die Wasserprobe z. B. i. vorst. Tab. welche dem Irwell bei seiner Vereinigung mit dem Mersey entnommen wurde, zur Zeit als sie über das Wehr von Throstlenest floss, noch genau dieselbe Zusammensetzung gehabt haben sollte, wie die Probe, welche wirklich an dem Wehr gesammelt wurde. Andererseits bedingt der Eintritt reinen Wassers in die Flüsse zwischen den beiden Punkten, an denen die Proben genommen wurden, einen weiteren Fehler, welcher für den Irwell als eine verschwindende Grösse, für den Mersey aber schon beachtenswerth erscheint, für den Darwen aber, dessen Volum, durch die Zufuhr reinen Wassers zwischen den beiden Punkten des Probenehmens auf mehr als das Doppelte angeschwellt wurde, entschieden eine Correction erheischt. Allein trotz dieser Complicationen enthüllen die oben verzeichneten analytischen Ergebnisse in unzweideutiger Weise die Wirkung eines 11 bis 13 Meilen langen Stromlaufes auf die Beschaffenheit eines verunreinigten Flusses. Sie zeigen zunächst, dass bei Temperaturen unter 14·8° dieser Lauf nur geringen Einfluss auf die gelöste organische Materie ausübt. Wenn man die reinen Zuflüsse des Irwell und des Mersey unberücksichtigt lässt, dagegen annimmt, dass sich das Volum des Darwen zwischen den beiden Punkten, an denen die Proben genommen wurden, einfach verdoppelt habe durch den Eintritt von Wasser, welches organischen Kohlenstoff und organischen Stickstoff in dem Verhältnisse enthalten habe, in welchem sie in dem Ribble vor seiner Vereinigung mit dem Schmutzwasser des Darwen gefunden wurden — nämlich 0·327 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·026 Thle organischen Stickstoffs in 100 000 Thln Wasser — so gelangt man zu der folgenden Verminderung dieser Elemente der organischen Materie in den fünf Versuchen. (Siehe erste Tabelle auf folgender Seite.)

Die Flüsse, auf welche sich diese Versuche beziehen, sind berüchtigt wegen ihrer Verunreinigung durch Sielwasser und andere organische Abfälle. Diese hat in der That eine solche Höhe erreicht, dass jedes aquatische Leben in ihnen aufgehört hat. Es schien daher wünschenswerth, um diesen Theil der Untersuchung zu vervollständigen, auch die Wirkung des Fliessens auf einen minder verunreinigten Strom zu erforschen, in welchem sich die Bedingungen des Thier- und Pflanzenlebens erhalten haben. Zu diesem Ende wurde die Strecke der Themse zwischen Reading und Shiplake Mill ausgewählt. Gerade unterhalb Reading erhält die Themse einen wichtigen Zufluss, den Kennet, dann aber fliesst sie etwa 4 Meilen weit, ohne anderen Zufluss oder weitere Verunreinigung von Belang. Wasserproben wurden etwa $^1/_4$ Meile unterhalb der Vereinigung mit dem Kennet und oberhalb der Papiermühle von Shiplake genommen. Bei der Analyse wurden folgende Ergebnisse erhalten. (Siehe zweite Tabelle a. folg. S.)

Bezeichnung des Wassers	Verminderung in 100 000 Thln. Wasser		Procentische Verminderung der organischen Elemente	
	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Irwell nach einem Weg von 11 Meilen bei einer Temperatur von 6·2° bis 6·8°	0·095	0	4·5	0
Irwell nach einem Weg von 11 Meilen bei einer Temperatur von 12·2° bis 13·3°	0	0·028	0	11·8
Irwell nach einem Weg von 11 Meilen bei einer Temperatur von 17·8°	0·632	0	29·6	0
Mersey nach einem Weg von 13 Meilen bei einer Temperatur von 4·3° bis 4·8°	0·150	0·017	20·8	17·9
Darwen nach einem Weg von 13 Meilen bei einer Temperatur von 6·8° bis 10·4°	0	0·039	0	13·2

Vergleichung der Zusammensetzung des Themsewassers bei Reading und bei Shiplake Mill.

Bezeichnung des Wassers	Gelöste Materie		Suspendirte Materie		
	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Minerale	Organische	Gesammt-Menge
Themse, 1/4 Meile unterhalb des Einflusses des Kennet, 2 Uhr Nachmittags, 31. Mai 1873	0·261	0·071	0·42	0·06	0·48
Themse, dicht oberhalb Shiplake Mill, 5 Uhr 48 Minuten Nachmittags, 31. Mai 1873	0·245	·0·068	0·14	0·10	0·24

Die Proben wurden an einem klaren sonnigen Tage gegen Ende Mai genommen, zu einer Zeit, in welcher die Entwickelung des aquatischen Lebens ihren Höhepunkt erreicht hatte. Die in obiger Tabelle verzeichneten analytischen Ergebnisse zeigen, dass selbst unter so günstigen Bedingungen die Verminderung der Menge organischer Materie ausserordentlich klein war, so klein in der That, dass selbst angenommen, sie erfolge in demselben Verhältnisse bei Tag und bei Nacht, bei Sonnenschein und bei bedecktem Himmel, ein Fliessen von 70 Meilen nöthig sein würde, um die in der Themse bei ihrer Vereinigung mit dem Kennet vorhandene organische Materie zu zerstören. Wir wissen aber, dass die Entfernung der organischen Materie im Schatten weit langsamer erfolgt und in der Nacht fast aufhört, und die Annahme, es werde sich der Fluss auf einem 70 Meilen langen Lauf der organischen Materie vollständig entäussern, würde daher eine ganz unbegründete sein. Die Menge der aufgeschwemmten Mineralsubstanzen erfuhr in den ruhigeren Strecken des Stromes zwischen Reading und Shiplake eine beträchtliche Verminderung, allein die suspendirte leichtere organische Materie schlug sich nicht in entsprechendem Maasse nieder, insofern die Analyse im Gegentheil eine kleine Steigerung ihrer Menge kund gab.

Um diese Frage noch eingehender und unter Bedingungen zu erforschen, welche die wegen der Veränderlichkeit der Zusammensetzung des Flusswassers zu verschiedenen Tageszeiten den Versuchen anhaftende Unsicherheit ausschliessen, wurde 1 Vol. filtrirten Londoner Sielwassers mit 9 Vol. Wasser gemischt. Bei der Analyse ergab es sich, dass 100 000 Thle der Mischung 0·264 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·081 Thle organischen Stickstoffs enthielten. Die Mischung wurde tüchtig durchgeschüttelt und dann Tag für Tag der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, indem man sie mittelst eines Hebers aus einem Gefäss in ein anderes in dünnem Strahle einen Raum von 1 m durchfallen liess. Nach 96 Stunden waren in 100 000 Thln noch 0·250 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·058 Thle organischen Stickstoffs vorhanden, und selbst nach 192 Stunden enthielt die unzersetzte organische Materie noch 0·200 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·054 Thle organischen Stickstoffs. Die Lufttemperatur während der Versuche war etwa 20°. Diese Ergebnisse bezeichnen annähernd die Veränderung, welche ein mit 10 p.C. Sielwasser verunreinigter Strom durch einen Lauf von beziehungsweise 96 und 192 Meilen, bei einer Geschwindigkeit von einer Meile die Stunde erfahren würde. Diese Veränderung lässt sich in folgender Weise ausdrücken.

Entfernung der organischen Bestandtheile	Verminderung in 100 000 Thln Wasser		Procentische Verminderung der organischen Elemente	
	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Während eines Stromlaufs von 96 Meilen mit der Geschwindigkeit von 1 Meile in der Stunde . .	0·017	0·023	6·4	28·4
Während eines Stromlaufs von 192 Meilen mit der Geschwindigkeit von 1 Meile in der Stunde . .	0·067	0·027	25·1	33·3

Zu einer anderen ähnlichen, aber umfangreicheren Reihe von Versuchen diente eine Mischung frischen menschlichen Urins mit dem Tiefbrunnenwasser der Kreideformation, mit welchem London durch die Kentwater Company versorgt wird. Diese Mischung (1 Gallone Urin und 3·077 Gallonen Wasser) wurde der Luft ausgesetzt, und wie in dem vorhergehenden Versuche durchgeschüttelt. Für die Analyse wurden Proben genommen unmittelbar nach der Mischung und dann nach Verlauf von je einem Tage oder einigen Tagen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Entfernung organischer Materie aus dem Wasser durch Luftzufuhr	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Unmittelbar nach der Mischung, 17. Februar 1874 . .	0·282	0·243
„ „ „ „ 18. „ „ . .	0·298	0·251
„ „ „ „ 19. „ „ . .	0·244	0·255
„ „ „ „ 24. „ „ . .	0·225	0·253
„ „ „ „ 25. „ „ . .	0·214	0·259
„ „ „ „ 28. „ „ . .	0·214	0·276

Diese Ergebnisse zeigen, dass Urin mit vielem Wasser gemischt, unter atmosphärischen Einflüssen noch beständiger und unzerstörbarer als Sielwasser ist. In einem Strome mit der Geschwindigkeit von 1 Meile die Stunde fliessend, würde die dem Versuche unterworfene Mischung auf einem Wege von 264 Meilen nicht mehr als 7 p.C. ihrer organischen Bestandtheile durch Oxydation verlieren. Um Irrthümer auszuschliessen, welche sich in den Versuch einschleichen könnten durch die Aufnahme von organischer Materie ans der Luft während des lange fortgesetzten Schüttelns wurde das Wasser der Kent Company ohne Beimischung von Urin in genau derselben Weise behandelt. Die Analyse zu Anfang und zu Ende des Versuches lieferte folgende Ergebnisse.

Zusammensetzung des Wassers der Kent Company vor und nach 11tägigem Schütteln mit Luft	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Dem Hauptrohr der Wasserleitung entnommen, 17. Februar 1874	0·054	0·016
Nach 11tägigem Schütteln mit Luft	0·056	0·017

Aus diesen Versuchen erhellt, dass eben nur Spuren von organischer Materie aus der Luft aufgenommen wurden.

Die Untersuchung der Gase, welche mit organischer Materie verunreinigtes Wasser gelöst enthält, liefert eine weitere Bestätigung dieser Beobachtungen. Die Oxydation der organischen Materie im Wasser wird vorzugsweise, wenn nicht ausschliesslich durch den in dem Wasser gelösten atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligt, da, wie bekannt, gelöster Sauerstoff weit kräftiger wirkt als gasförmiger. Wenn daher mit organischer Materie verunreinigtes Wasser in einer sorgfältig verschlossenen Flasche vollständig von der Luft abgeschlossen ist, so wird die allmähliche Verminderung des gelösten Sauerstoffs genau den Fortschritt der Oxydation der organischen Materie bezeichnen.

Ein Versuch dieser Art wurde mit einer Mischung gemacht, welche man durch Versetzen von Themsewasser der Grand Junction Water Company mit 5 p.C. Sielwasser erhalten hatte. Der organische Kohlenstoff, der organische Stickstoff und der gelöste Sauerstoff wurden alsbald in einem Theile der Mischung bestimmt, und der Rest in eine Reihe von Flaschen mit gut eingeriebenen Stöpseln eingeschlossen, welche bei einer Temperatur von 17° dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurden. Nach je

24 Stunden (mit Ausnahme eines dazwischen fallenden Sonntags) wurde eine Flasche geöffnet und die Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs durch Austreiben der gelösten Gase bei der Siedhitze und Aufsammeln in vacuo bestimmt.

Gewicht des gelösten Sauerstoffs in 100 000 Thln Wasser						
Unmittelbar nach der Mischung	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden	Nach 96 Stunden	Nach 120 Stunden	Nach 144 Stunden	Nach 168 Stunden
0·946	0·803	0·616	0·315	0·201	0·080	0·036

Alsbald nach der Mischung enthielt das verunreinigte Wasser in 100 000 Thln 2·099 Thle organischen Kohlenstoffs und 0·207 Thle organischen Stickstoffs.

Diese Zahlen zeigen, dass selbst bei warmem Wetter die Oxydation der thierischen organischen Materie im Sielwasser nur sehr langsam von Statten geht. Indem man von dem für die Oxydation des Wasserstoffs und Stickstoffs der organischen Materie verbrauchten Sauerstoff absieht und annimmt, es sei für die Zerstörung der organischen Materie nur nöthig, den Kohlenstoff zu oxydiren, von welchem 3 Thle 8 Thle Sauerstoff bedürfen, so stellen sich die Sielwasserprocente, welche in den oben verzeichneten Perioden zerstört wurden, wie folgt.

	Procente des zerstörten Sielwassers
1. Periode von 24 Stunden	6·8
2. „ „ 24 „	8·9
3. „ „ 48 „	14·3
4. „ „ 24 „	5·4
5. „ „ 24 „	5·8
6. „ „ 24 „	2·1
	43·3

Bis zum Ende des sechsten Tages (oder der fünften Periode) verlief die Oxydation in einem constanten, obwohl etwas abnehmenden Verhältnisse. Die Menge des gelöst gebliebenen Sauerstoffs war aber nunmehr bereits so gering geworden, dass sich die weitere Verminderung während der nächsten 24 Stunden vor dem Abbrechen des Versuches ausserordentlich verzögerte. Wenn man aber annimmt, das verunreinigte Wasser sei beständig der Luft ausgesetzt gewesen, wodurch zum wenigsten ein Theil des Sauerstoffs ersetzt worden wäre,

und wenn man weiter annimmt, die Oxydation sei während 168 Stunden mit dem Maximum der beobachteten Geschwindigkeit erfolgt, so würden doch nach Verlauf dieser Zeit nicht mehr als 62·3 p.C. des Sielwassers oxydirt worden sein. Es ist daher klar, dass mit dem 20fachen Volum Wasser gemischtes Sielwasser, weit entfernt, während eines Laufes von 10 bis 12 Meilen oxydirt zu werden, selbst nach 168 Meilen langem Fliessen mit der Geschwindigkeit von einer Meile die Stunde oder nach Verlauf einer Woche kaum zwei Drittel seiner organischen Materie verliert. Aber selbst zu diesem Ergebniss gelangt man nur durch eine Reihe von Annahmen, welche zu Gunsten der Wirksamkeit dieses Oxydationsprocesses gemacht werden. So wird z. B. angenommen, dass 62·3 p. C. des Sielwassers vollständig oxydirt und in harmlose Mineralsubstanz verwandelt werden, während der Versuch in der That zeigte, dass nach Verlauf einer Woche noch gar keine organische Materie verwandelt und zerstört wurde, da der in dem Wasser gelöste Kohlensäuregehalt während der ganzen Versuchsperiode ein constanter blieb, während, wenn das Sielwasser wirklich in seine unorganischen Umwandlungsproducte aufgelöst worden wäre, der Gehalt an Kohlensäure, als einem derselben, sich hätte vermehren müssen.

So führt uns denn diese Untersuchung, ob wir die organische Verunreinigung eines Flusses an verschiedenen Stellen seines Laufes oder die Geschwindigkeit ins Auge fassen, mit welcher Sielwassersubstanzen oder Urin mit frischem Wasser gemischt durch heftiges Schütteln mit Luft zerstört werden, ob endlich das Maass, in welchem der gelöste Sauerstoff aus 5 p.C. Sielwasser enthaltendem reinen Wasser verschwindet, — so führt uns diese Untersuchung zu der unvermeidlichen Schlussfolgerung, dass die Oxydation der organischen Materie im Sielwasser nur äusserst langsam von Statten geht, selbst wenn letzteres ein grosses Volum reinen Wassers beigemischt enthält, und dass es geradezu unmöglich ist, den Weg zu bezeichnen, welchen solches verunreinigtes Wasser zurücklegen muss, damit seine organische Materie oxydirt werde.

Während die Berührung mit der Luft allein auf die Entfernung von organischer Materie aus dem Wasser praktisch fast ohne Einfluss ist, erweist sich die gleichzeitige Berührung mit Luft und porösen Substanzen des Oefteren in hohem Grade wirksam. So bedingt Filtration in ihren verschiedenen Formen eine bemerkliche Verringerung im Gehalte an organischer Materie; die reinsten natürlichen Wasser verdanken in der That ihre Trefflichkeit und namentlich die verhältnissmässige Abwesenheit organischer Materie der erschöpfenden natürlichen Filtration, welche sie auf ihrem Niedergang von der beschmutzten Erdoberfläche zu den Quellen und Tiefbrunnen erleiden. Zwischen diesem vollendeten Processe und einer Filtration durch eine wenig Fuss dicke Sandschicht ist ein grosser Unterschied, gleichwohl ist selbst diese unvollkommene Behandlung von bemerkenswerth wohlthätigem

Einfluss. Die erzielte Reinigung besteht zumal in der Entfernung suspendirter Substanzen, aber doch auch in der theilweisen Oxydation gelöster organischer Materie.

Unter vielen Beispielen mag nur die Verbesserung angeführt werden, welche das Themsewasser durch Sandfiltration erfährt. Selbst nach dem Absetzen ist dieses Wasser schwach getrübt. Nach dem Filtriren ist es klar und durchsichtig. Proben, welche vor und nach dem Filtriren genommen wurden, enthielten in 100 000 Thln Wasser den folgenden Bestand an organischen Elementen:

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Themsewasser der Chelsea Company nach dem Absetzen,		
vor dem Filtriren	0·325	0·046
nach „ „	0·258	0·032

Filtration durch eine 2 m dicke Schicht gewöhnlichen porösen Bodens ist bei Weitem wirksamer als die gedachte Sandfiltration, wenn das Durchfliessen nach je sechs Stunden unterbrochen und der Luft Zutritt zu den Poren des Bodens gestattet wird. Auf diese Weise wird selbst Sielwasser in so hohem Grade verändert, dass es im chemischen Sinne reiner erscheint als das Themsewasser. Die sämmtlichen Sielwasser von Merthyr Tydfil, einer Stadt von 52 000 Einwohnern, werden auf diese Art gereinigt. Proben, welche vor und nach diesem intermittirenden Filtrationsprocesse genommen wurden, enthielten folgende Mengen an suspendirten Substanzen und an gelösten organischen Elementen.

Sielwasser nach der Fällung mit Kalk	Gelöster		Suspendirte		
	organischer Kohlenstoff	organischer Stickstoff	organische Materie	minerale Materie	Gesammtgehalt
Vor dem Filtriren . .	1·282	0·952	6·56	7·88	14·44
Nach „ „ . .	0·123	0·031	Spur	Spur	Spur

Wo die Boden- oder Gesteinschicht, durch welche das Wasser sickert, von grösserer Dicke ist, wird auch die Reinigung von organischer Materie verhältnissmässig eine vollständigere sein. So erscheint das von cultivirtem Sand abfliessende Wasser, wenn es nach dem Durchgang durch die Kreide des Themsebassins als Quell- oder Tiefbrunnenwasser auftritt, fast gänzlich von organischer Materie befreit, wie aus der folgenden Vergleichung erhellt.

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Drainirwasser von cultivirtem Land auf Kreide . . .	0·815	0·121
„ nach dem Durchsickern durch eine 80 m dicke Kreideschicht	0·027	0·006

Die Filtration des Trinkwassers im grossen Maassstabe lässt sich nur selten mit stets gleichbleibender Wirksamkeit ausführen; man pflegt deshalb das Wasser, mit welchem Städte versorgt werden, häufig noch einer Filtration im Hause zu unterwerfen. Unter den für diesen Zweck angewendeten Materialien stehen, was ihre Wirksamkeit für die Entfernung organischer Materie anlangt, Thierkohle und schwammiges Eisen in erster Linie. Wasserproben vor und nach dem Durchgang durch ein Kohlefilter genommen, welches den ganzen Wasserverbrauch einer Familie von neun Personen liefert, gaben bei der Analyse folgende Resultate.

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Themsewasser der Grand Junction Company		
vor dem Filtriren durch Thierkohle	0·129	0·023
nach „ „ „ „	0·029	0·007.

Nach etwa vier Monaten ist die Wirkung der Thierkohle erschöpft.

Noch bemerkenswerthere Ergebnisse sind bei der continuirlichen Filtration von Trinkwasser durch Eisenschwamm erzielt worden, welchen man durch Reduction von Hämatit mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur erhält, ein Verfahren, welches neuerdings von Prof. G. Bischof vorgeschlagen worden ist. Nach beständigem Gebrauch während acht Monaten bewirkt ein kleines mit Eisenschwamm beschicktes Filter noch eine sehr befriedigende Reinigung des Wassers, wie aus den folgenden analytischen Ergebnissen ersichtlich ist.

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff
Themsewasser der Chelsea Company		
vor der Filtration durch Eisenschwamm	0·210	0·032
nach „ „ „ „	0·048	0·009

Allein trotz dieser befriedigenden chemischen Reinigung des mit Fäcalsubstanzen verunreinigten Wassers, durch häusliche oder anderweitige Filtration, fehlt doch jeder Beweis, dass solches Wasser die Fähigkeit verloren habe, epidemische Krankheiten zu verbreiten. Nur erst, wenn man die nicht genug zu beklagende Gewohnheit, das Wasser aus mit Fäcalsubstanzen besudelten Quellen zu schöpfen, vollständig aufgegeben haben wird, darf sich das menschliche Geschlecht gegen die Verbreitung epidemischer Krankheiten durch das Trinkwasser geschützt erachten.

Die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis.

Von Dr. **Heinrich Meidinger,**
Professor in Carlsruhe.

Die concentrirte Kälte in der Form von Eis gewinnt täglich eine erhöhtere Bedeutung für industrielle, wie für häusliche Zwecke. Die Bierbrauerei nach bayerischer Methode, die Bereitung von Lagerbier, welches, bei uns in Deutschland wenigstens, alle anderen Sorten Bier nahezu verdrängt hat, ist auf eine dem Nullpunkt nahe kommende, längere Zeit anhaltende Temperatur angewiesen, die bis jetzt nur durch Eis hat hergestellt werden können; für den Conditor giebt es kein anderes praktisches Mittel als Eis, um zur Bereitung von Gefrorenem eine Temperatur von 12 bis 18° unter Null zu erzeugen; der Arzt wendet in häufigen Fällen die Kälte des Eises innerlich wie äusserlich als geradezu unersetzliches Heilmittel an; der Händler mit frischem Fleisch, der Gastwirth kann ohne dieses conservirende Mittel kaum mehr bestehen; im Hauswesen hat sich das Eis auch bereits, in grösseren Städten wenigstens, wo es dauernd billig zu beziehen ist, eingebürgert und erscheint denen, die sich an dessen Gebrauch gewöhnt, als unentbehrliches Mittel zur Conservirung der Speisen, zur Kühlung der Getränke während der warmen Jahreszeit. Noch ist zu erwähnen, dass auch zum Auskrystallisiren von Salzen, oder im Allgemeinen zum Ausscheiden von gelösten Stoffen durch Kälte, das Eis in der chemischen Industrie bereits mehrfache Anwendung gefunden hat.

Wir sehen der Zunahme der Verwendung entsprechend auch wachsende Mengen von Eis jeden Winter eingelagert. Ein grossartiger Transport hat sich ausgebildet, um das Eis von den nördlicheren kälteren Theilen der Erde nach den dem Aequator näher gerückten Gegenden

zu übermitteln. Namentlich Nordamerika verschifft Eis in erstaunlicher Menge nach allen Richtungen: sogar nach Mittel- und Südamerika, West- und Ostindien. Auch Norwegen ist in den Schiffsverkehr eingetreten, von da gelangt Eis nach England und nach den deutschen Nordseehäfen. In milden Wintern wie 1862/63, 1872/73 sahen wir, dass von den Alpengletschern her das Eis in ganzen Zügen rheinabwärts verfrachtet wurde.

Dieses so unentbehrlich gewordene Material hat die Wissenschaft gelehrt in künstlicher Weise herzustellen. Die ersten Versuche der Eisbereitung im Grossen fallen gegen das Ende der fünfziger Jahre. Die Eisfabrikation hat seitdem einen ausserordentlichen Umfang angenommen. Selbst in solchen Gegenden, wo der Winter in der Regel genügend kalt ist, um Eis in hinlänglicher Menge für die warme Jahreszeit aufspeichern zu können, wie z. B. bei uns in Deutschland, hat man es in zahlreichen Fällen lohnend gefunden, besondere zur technischen Anfertigung dieses Stoffes oder zur künstlichen Kälteerzeugung überhaupt bestimmte Maschinen aufzustellen. Auch sehen wir bereits an verschiedenen Orten Werkstätten in voller Thätigkeit, um das Bedürfniss nach solchen Maschinen zu befriedigen; nach dem milden Winter 1872/73 konnten die vorhandenen Fabriken der Nachfrage nach Eismaschinen nicht genügen.

Die Londoner Ausstellung 1862 führte die Aether- und Ammoniak-Eismaschine vor; inzwischen ist ein drittes System hinzugekommen: die Luft-Eismaschine, welche jedoch noch ihrer Vollendung harrt, weil eigenthümliche Schwierigkeiten der praktischen Ausführung entgegentreten. Die Theorien dieser Maschinen sind eingehend erörtert worden, so dass man bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit, ihrer relativen Vorzüge vollkommen im Klaren ist; ausserdem wurde noch eine Reihe von Vorschlägen zur Erzeugung von Kälte mit anderen Hilfsmitteln gemacht, die bis jetzt zu keinem oder nur geringem praktischen Ergebniss geführt haben. Wir wollen im Folgenden die Entwickelung zu schildern versuchen, welche die ganze Frage nach allen ihren Richtungen bis zum heutigen Tage genommen hat.

Die Physik lehrt drei Vorgänge kennen, durch welche eine Erniedrigung der Temperatur, und wenn dieselbe in intensivem Grade stattfindet und auf Wasser übertragen wird, eine Eisbildung hervorgerufen werden kann: die Auflösung oder Verflüssigung fester Körper (Salze), die freiwillige Verdampfung von Flüssigkeiten und die Ausdehnung (Expansion) gasförmiger Körper. Jedes dieser Mittel hat in der Praxis Verwendung gefunden; das erste: die Auflösung, zur Temperaturerniedrigung von kleinen Massen, in einfachen nicht continuirlich wirkenden Apparaten, die beiden anderen Mittel, die Verdampfung und die Expansion, zur eigentlichen Fabrikation von Eis in ununterbrochener Weise in complicirten Maschinenverbindungen.

I. Kälte durch Auflösung.

Jede Mischung von Substanzen, in dem Verhältniss wie sie bei der Auflösung die tiefste Temperaturerniedrigung ihrer eigenen Masse bewirken, nennt man bekanntlich eine Kältemischung. Zahlreiche derartige Mischungen sind schon seit lange beschrieben und in allen Lehrbüchern der Physik angeführt; die bekannteste und häuslich wie gewerblich am meisten angewendete setzt allerdings das Vorhandensein von Eis selbst voraus. Sie besteht aus 3 Theilen Eis und 1 Theil Kochsalz, welche sich gegenseitig lösen, indem die Temperatur dabei bis — 21° C. sinkt. Es ist dies der Gefrierpunkt der concentrirten Kochsalzlösung. Es bedarf der Schmelzung nur eines Theils der Mischung, um in der ganzen Masse diese niedrige Temperatur zu erzeugen; erst wenn Wärme von aussen in die Masse eindringt, kann immer bei derselben, Temperatur eine weitere Schmelzung von Statten gehen. In Folge dessen lässt sich die Temperaturerniedrigung so lange erhalten, bis alles Eis sich mit dem Salze aufgelöst hat. Doch ist es nöthig, die Masse fortdauernd umzurühren. Dieser Salz-Eis-Kältemischung bedient man sich zur Bereitung von Gefrornem, welches zu seiner Bildung einer Temperatur von etwa — 12° C. bedarf. Da hierbei im Wesentlichen Wasser zum Gefrieren zu bringen ist, die beigefügten anderen Substanzen wenigstens hinsichtlich specifischer und latenter Wärme fast zu vernachlässigen sind, so lässt sich leicht ausrechnen, wie viel Gefrornes dem Gewicht nach vermittelst einer bestimmten Menge Kältemischung bereitet werden kann.

Die Gefrierapparate der Conditoren bestehen aus einem Zinntopf zur Aufnahme der Crèmes oder des Syrups, der in einem grösseren Gefäss von Holz oder verzinntem Kupfer steht; der Zwischenraum wird mit Salz und Eis ausgefüllt, die Mischung muss fortwährend gerührt werden, damit Salz und Eis in vielfältige Berührung gelangen; wird dies versäumt, so senkt sich das Salz, nachdem etwas Lösung bereits gebildet, zu Boden und wirkt nicht weiter auf das Eis ein. Seit Mitte der sechsziger Jahre etwa kommen von Paris Apparate zum Haushaltungsgebrauch in den Handel, welche folgende Einrichtung haben. Ein cylindrisches doppelwandiges Gefäss aus Blech trägt in der Mitte des Mantels zwei Zapfen, die auf zwei auf einer Holzplatte befestigten Stützen ruhen; der eine Zapfen setzt sich in eine Kurbel fort, welche dazu dient, den Cylinder in Umdrehung zu versetzen. Die beiden ebenen Endflächen des Cylinders sind Holzscheiben, welche durch einen eigenthümlichen Verschluss auf den Cylinder aufgedrückt werden; zur Herstellung vollkommener Dichtung sind Gummiringe unterlegt. Der Zwischenraum beider Cylinderwände ist mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllt. In das Innere ist ein Blechconus eingesetzt, welcher,

von der einen Seite zugänglich, den Syrup aufnimmt; der ringförmige Zwischenraum wird von der anderen Seite mit Eis und Salz ausgefüllt. Nachdem die Deckel fest aufgesetzt sind, wird gedreht, zuerst etwa fünf Minuten lang, dann der Syrupdeckel abgehoben und das bereits an der Wand ausgeschiedene Gefrorne mit einem Spatel abgelöst und mit dem Uebrigen verrührt, wodurch sich butterförmige Consistenz herstellt; der Apparat wird dann wieder verschlossen, umgedreht und nach fünf Minuten von Neuem geöffnet und der Inhalt verrührt, und ebenso ein drittes Mal. Nach einer Viertelstunde ist der Syrup fest. Der Apparat wirkt ganz zufriedenstellend, aber seine Bedienung ist etwas umständlich, auch ist er ziemlich theuer.

Der Verfasser hat eine vereinfachte Maschine hergestellt, auf deren Einrichtung ihn die Beobachtung geführt hatte, dass auch die concentrirte Kochsalzlösung das Eis schmilzt und zwar, sofern sie concentrirt erhalten wird, unter Erzeugung derselben niedrigen Temperatur wie bei der Einwirkung von festem Salz auf Eis [1]). Die Maschine besteht aus folgenden drei Theilen: einem cylindrischen Hafen (Kühlgefäss) mit Doppelwandung, oben ganz offen, ferner einem conischen Blecheinsatz (Friergefäss), von etwa halber Weite, bis nahe zum Boden herabgehend, oben mit festverbundener Deckplatte, die auf dem cylindrischen Gefäss ruht und kapselförmig dasselbe fest umschliesst, während die Oeffnung des Einsatzes selbst unverschlossen bleiben kann; endlich drittens einem ringförmigen siebartigen Gefäss (Salzbehälter), welches in den Zwischenraum zwischen Hafen und Friergefäss eingesenkt wird und etwa bis zur Mitte herabreicht. Der Hafen wird bis zur Hälfte mit zerstossenem Eis angefüllt, dann wird eine concentrirte Salzlösung eingegossen, hierauf das mit Salz gefüllte Siebgefäss eingehängt und endlich das mit dem Syrup zu füllende Friergefäss eingedrückt, welches von der Kältemischung bis oben berührt wird. Das Eis schmilzt in der Kochsalzlösung; diese sich verdünnend löst wieder Salz aus dem Sieb und erhält sich dadurch nahe gesättigt und in ihrer Wirkung auf das Eis ungeschwächt. Die Temperaturerniedrigung durch das ganze Gefäss ist eine gleichförmige, eine mechanische Bewegung der Mischung findet nicht statt. Das nothwendige Verrühren des gefrierenden Syrups erfolgt in Zwischenräumen von etwa fünf Minuten, ohne dass man an der Zusammensetzung des Apparats dabei das Geringste zu ändern braucht. Die Maschine wird von C. Beuttenmüller & Co. in Bretten in eleganter Form als Tafelgeräth hergestellt. Neuerdings wird der Apparat in etwas grösserem Maassstabe auch in der Parfümerie verwendet zum Scheiden der fetten Oele vom Spiritus.

Kältemischungen, bei denen durch Auflösung von Salzen in Flüssigkeiten Temperaturerniedrigung bewirkt wird, sind in den letzten

[1]) **Meidinger**, Bad. Gewerbz. 1872, Beil. Nró. 6; Dingl. pol. J. CCIV, 409.

Jahren mehrfach untersucht worden, nachdem verschiedene für deren Anwendung bestimmte kleine Haushaltungs-Eismaschinen in den Handel gelangt waren. Der Verfasser hat nach eigenen Versuchen eine Tabelle von 16 Mischungen [1]) zusammengestellt, aus der wir einen kleinen Auszug, die dienlichsten Mischungen enthaltend, wiedergeben wollen.

Mischung	Temperatur-abnahme	Specif. Wärme der Lösung	Volumgewicht der Lösung	Wärmeeinheitenverlust von		Für 120 Wärmeeinheiten C aufzuwenden		
				1 Kg Mischung	1 l Mischung	Salz Kg	Wasser Kg	Kosten in Rmk.
1 Kochsalz, 3 Eis . .	21⁰ [2])	0·83	1·18	125	100	0·5	1·5	0·34 bis 0·1
3 kryst. Glaubersalz, 2 conc. Salzsäure .	37⁰	0·74	1·31	55	74	2·7	1·8	1·0 bis 0·6
2 salpeters. Ammoniak, 1 Salmiak, 3 Wasser	30⁰	0·70	1·20	42	51	3	3	7·6 bis 6·8
3 Salmiak, 2 Salpeter, 10 Wasser	26⁰	0·76	1·15	40	46	2·1	4·2	2·6 bis 2·2
3 Salmiak, 2 Salpeter, 4 Glaubersalz (kryst.), 9 Wasser .	32⁰	0·72	1·22	50	61	2·5	2·5	1·8 bis 1·6

Salzgemenge geben weit grössere Temperaturerniedrigung als die einfachen Salze, da sie sich zusammen in viel weniger Wasser auflösen. 1 Thl Salmiak löst sich in 3 Thln Wasser und erniedrigt die Temperatur um 19⁰ C., Salpeter löst sich in 6 Thln Wasser und erniedrigt die Temperatur um 11⁰ C. Man vergleiche nun damit die vierte und fünfte Mischung, welche gleichfalls concentrirte Lösungen bilden; besonders merkwürdig ist wieder die fünfte der vierten gegenüber.

---

[1]) Meidinger, Bad. Gewerbz. 1868, 98.

[2]) Die Zahl 21 für Kochsalz-Eis fällt mehr ins Gewicht als es den Anschein hat. Sie bedeutet nämlich die Temperatur unter 0⁰, und zwar die andauernde Temperatur, so lange, bis alles Material geschmolzen ist. Die den anderen Kältemischungen gegenüber richtige Verhältnisszahl würde mit 81⁰ zu bezeichnen sein, der Summe der latenten Wärme des Eises 79 und der Auflösungswärme des Salzes 2·5. Diese Temperatur würde in der That auch beobachtet werden, sofern die concentrirte Kochsalzlösung keinen Gefrierpunkt hätte; dann würde die ganze Masse von Eis und Salz auf einmal schmelzen.

Die drei letzten Verticalspalten enthalten Materialaufwand und Kosten (bei Detail- und Engroseinkauf) für 120 Wärmeeinheiten, womit man bei der Salz-Eis-Mischung im Stande ist, 1 Kg Wasser in Eis zu verwandeln; bei den anderen Mischungen erhält man jedoch nur etwa $^1/_2$ Kg Eis für diesen Aufwand. Die Salz-Eis-Mischung, welche zum Vergleiche beigesetzt wurde, ist, wie man sieht, um ein Mehrfaches wirksamer und billiger wie alle anderen Mischungen, sofern man nur einen einmaligen Gebrauch der Materialien im Auge hat. Die zweite der Mischungen, Glaubersalz-Salzsäure, lässt sich auch nicht wieder restituiren, ebenso nicht leicht die letzte wegen des krystallisirten Glaubersalzes. Diese beiden sind aber noch relativ billig. Die Mischung, bei welcher sich durch Abdampfen der Lösung das Salzgemenge leicht wieder in der anfänglichen Beschaffenheit herstellen lässt, salpetersaures Ammoniak-Salmiak, ist hingegen in der ersten Anschaffung so kostspielig, dass eine nur einmalige Verwendung ganz unthunlich erscheint. Letztere Mischung wurde einem auf der Pariser Ausstellung 1867 zuerst bekannt gewordenen Apparat von S. Charles beigegeben. Dieser Apparat besteht aus einem kleinen hölzernen Fass mit durchlochtem Deckel, das einzustellende Füllgefäss für das zu Gefrierende besteht aus Zinn und besitzt einige Schraubenflügel, durch welche bei der Umdrehung eine Durcheinandermengung von Salz und Wasser bewirkt wird; auf dieses Gefäss kommt ein Deckel mit einem Schwungrädchen zu sitzen, durch dessen Umdrehung zugleich das ganze Gefäss gedreht wird. — Eine andere Form stammt von Toselli & Co. in Paris und wird *glacière italienne roulante* genannt[1]). Sie besteht aus einer hohen blechernen Büchse, in welche eine etwas conisch geformte blecherne Röhre eingehängt wird. Eine gute Dichtung verbindet beide Gefässe am Rande, der Einsatz, in welchen der Syrup gelangt, wird noch besonders geschlossen. In den ringförmigen Zwischenraum beider Gefässe kommt die Kältemischung. Das äussere Gefäss wird nach der Einladung mit einem Tuchmantel umgeben und dann auf dem Tisch hin und her gerollt. In der Wirkung stehen sich beide Formen von Apparaten gleich, die erstere ist wohl etwas handlicher im Gebrauch. — Eine grosse Verbreitung haben alle diese Apparate nicht erlangen können, wenigstens nicht an den Orten, wo Eis überhaupt zu bekommen ist; man ist gezwungen mit grossen Massen zu arbeiten, um kleine Resultate zu erzielen (4 Kg Salzmischung geben kaum 1 Kg Gefrornes von etwas geringerer Consistenz als das mit der Salz-Eis-Mischung dargestellte, oder etwas mehr als $^1/_2$ Kg Eis im Sommer). Steht kein kaltes Brunnenwasser zur Verfügung oder ist kein kühler Keller da, so bleibt das Resultat überhaupt ein unsicheres, man müsste denn gerade doppelt arbeiten, um zuerst kaltes Wasser zu bereiten, wodurch aber die Umständ-

[1]) Bad. Gewerbz. 1868, 106 und Wagn. Jahresber. 1867, 538 u. 1868, 605.

lichkeit nur vermehrt würde. Das Abdampfen der Salzlösung, um das Salz wieder zu gewinnen, ist eine Arbeit, wie sie sonst in der Küche nicht vorkommt und die einige Aufmerksamkeit in der Behandlung erfordert; die Summe der Operationen bleibt für das Hauswesen zu schwerfällig, wenn auch die Kosten für die Restituirung des Salzes unerhebliche zu nennen sind.

Es handelt sich noch um die Frage, ob das Mittel der Salzauflösung sich nicht etwa für technische Fabrikation von Eis im Grossen eignet. Diese Frage kann rechnungsmässig beantwortet werden mit Hilfe der in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen. Um 1 Kg Eis aus Wasser von der bei uns mittleren Jahrestemperatur von 12° C. herzustellen, wird man technisch, mit Berücksichtigung der Verluste, nicht viel weniger als 120 Wärmeeinheiten brauchen. Die Mischung 3 Kg salpetersaures Ammoniak-Salmiak mit 3 Kg Wasser giebt zwar so viel, davon fällt aber wenig mehr als die Hälfte unter 0°, da ja auch diese Substanzen von der Anfangstemperatur 12° (günstigsten Falls) gedacht werden müssen. Nun lässt sich allerdings durch Gegenströmungen die in der abgängigen zum Gefrieren nicht mehr benutzbaren Mischung noch enthaltene Kälte auf das bei frischer Mischung zu verwendende Wasser übertragen und soweit denkbarer Weise die gesammte Auflösungskälte unter 0° nutzbar machen (Verluste unberücksichtigt gelassen). Man bedarf dann 3 Kg Wasser für 1 Kg Eis und bei der Restituirung müssen diese 3 Kg im Kessel durch künstliche Wärme verdampft werden. Die Leistung von 1 Kg unter dem Kessel verbrannter Kohle beträgt nun ungefähr 6 Kg Dampf oder doch nur wenig mehr. Es folgt daraus, dass mittelst 1 Kg Kohle nicht mehr als 2 Kg Eis bereitet werden können, ganz abgesehen von der für den Transport der vielen Flüssigkeit erforderlichen Maschinenkraft. Dieses Resultat ist ein sehr ungünstiges, da mit den anderen Eismaschinen viel mehr, mit der Ammoniakmaschine die vier- bis fünffache Leistung erzielt wird. Man hat aus diesen Gründen auch noch keine technischen Apparate für die Fabrikation von Eis im Grossen, die sich sonst durch eine verhältnissmässige Einfachheit in der constructiven Form (nur offene Gefässe) von den anderen Systemen unterscheiden würden, zur Ausführung gebracht. Es ist auch nicht zu erwarten, dass die Umstände sich je günstiger gestalten; man müsste denn Salze auffinden, die bei ihrer Auflösung eine um ein Mehrfaches grössere Temperaturerniedrigung bewirkten als die bekannten Mischungen. Das steht nun nicht in Aussicht, nachdem die bekannten Salze alle auf dies Verhalten untersucht sind. Wäre Kochsalz ein so kostspieliger Körper, dass man auf seine Wiedergewinnung bedacht sein müsste, so würde selbst bei Abdampfung der von der Eis-Kochsalz-Mischung stammenden Lösung mittelst 1 Kg Kohle nicht mehr Salz als für 4 Kg Gefrornes Eis auszuscheiden sein.

Wir erwähnen noch zum Schluss, dass im Jahre 1869 Rüdorff[1]) eine Untersuchung über die durch Auflösen von einfachen Salzen zu erzielende Temperaturerniedrigung angestellt hat; die beigefügte Tabelle enthält 20 Salze, von denen wir zwei bis dahin noch nicht untersuchte hervorheben, da sie von einzelnen Salzen die tiefste Temperaturerniedrigung bewirken: Schwefelcyanammonium und Schwefelcyankalium. 105 Theile des ersteren in 100 Theilen Wasser gelöst, bewirken eine Temperaturerniedrigung von 31·2⁰, 130 Theile des letzteren in 100 Theilen Wasser sogar von 34·5⁰.

II. Kälte durch freiwillige Verdampfung (Verdunstung).

Flüssigkeiten, welche die Fähigkeit besitzen Dämpfe zu bilden, bedürfen bekanntlich zu ihrem Uebergange in den Dampf- oder Gaszustand bedeutender Wärmemengen (Verflüchtigungswärme), welche nothwendig sind, sie in Gasform zu erhalten. Die Verflüchtigungswärme wird von dem Thermometer nicht angezeigt und führt aus diesem Grunde häufig den Namen der gebundenen Wärme, zur Unterscheidung von der auf das Thermometer einwirkenden, die Temperatur bedingenden, oder sogenannten freien Wärme. Die gebundene Wärme verschiedener Flüssigkeiten ist übrigens sehr ungleich; die des Wassers z. B. bei der Verdunstungstemperatur von 34⁰ beträgt 583 Wärmeeinheiten, die eines gleichen Gewichtes Aether bei derselben Temperatur (dem Siedpunkte des Aethers) nur 90 Wärmeeinheiten.

Beim Vorgange der Verdunstung sind die Flüssigkeiten genöthigt, ihren Bedarf an Verflüchtigungswärme zunächst aus ihrem eigenen Vorrath von freier Wärme zu schöpfen. In Folge dessen sinkt ihre Temperatur. Da jedoch einem jeden Körper, dessen Temperatur niedriger ist als diejenige seiner Umgebung, Wärme von aussen zufliesst, und da dieser Zufluss um so lebhafter erfolgt, ein je grösserer Temperaturunterschied sich zeigt, so kann die erwähnte Abkühlung nicht bis ins Unbegrenzte fortschreiten. Es muss vielmehr schliesslich immer ein Gleichgewichtszustand eintreten, sobald bei einer gewissen Temperaturerniedrigung der durch Fortdauer der Dampfbildung herbeigeführte Verlust an freier Wärme gleichzeitig durch Wärmezufuhr von aussen wieder ausgeglichen wird.

Der Eintritt, wie die Tiefe dieses niedrigsten Temperaturpunktes einer verdunstenden Flüssigkeit ist mehr oder weniger von äusseren Einflüssen abhängig. Ersterer wird aber in allen Fällen dadurch be-

[1]) Rüdorff, Ber. Chem. Ges. II, 68; Dingl. pol. J. CXCIV, 57; Wagn. Jahresber. 1869, 508.

schleunigt, dass bei sinkender Verdunstungstemperatur die Spannkraft des gebildeten Dampfes, und mit dieser wieder die Dichtigkeit des letzteren und seine Verdunstungsmenge abnimmt. Der Raum z. B. von 1 cbm, welcher bei 34⁰ sich mit 37·25 g gesättigten Wasserdampfs erfüllen kann, vermag davon bei 0⁰ nur 4·76 g, bei — 10⁰ sogar nur 2·29 g aufzunehmen. Es ist hiernach vollkommen einleuchtend, dass von — 10⁰ an gerechnet, im Uebrigen unter gleichen Umständen, die Verdunstung viel langsamer fortschreitet, folglich der Wärmezufluss von aussen sich mehr geltend macht, als von 34⁰ an gerechnet.

Aehnlich ist es bei anderen Flüssigkeiten; so jedoch, dass allgemein gesprochen, diejenige am raschesten verdunstet, welche bei einer gegebenen Verdunstungstemperatur das grösste Spannungsmaximum besitzt, oder was dasselbe sagt: deren Siedpunkt am niedrigsten liegt. So erhält man bei freiwilliger Verdampfung des Aethers im Raume von 1 cbm bei 34⁰ 3750 g, bei 0⁰ 1515 g, bei — 10⁰ immer noch 654 g Dampf, während das Wasser bei dieser niedrigen Temperatur nur 2·29 g liefert. Die weit geringere latente Wärme des Aetherdampfes wird, wie man sieht, durch das ungleich grössere Gewicht der unter sonst gleichen Bedingungen verdunstenden Masse reichlich aufgehoben. So versteht man leicht die allgemein bekannte stark abkühlende Wirkung des verdunstenden Aethers.

Auffallender noch in dieser Hinsicht zeigen sich flüssige schweflige Säure und flüssiges Ammoniak, deren Siedpunkte beziehungsweise bei — 10⁰ und — 33⁰ liegen.

Die Stärke der Abkühlung einer verdunstenden Flüssigkeit wird wesentlich dadurch gefördert, dass man den Wärmezufluss von aussen möglichst zu hindern sucht. Dies geschieht bekanntlich durch die Benutzung schlecht leitender Umhüllungen. Andererseits sucht man solche Einflüsse zu beseitigen, welche die Schnelligkeit der Verdunstung stören. Dahin gehört zunächst Entfernung des äusseren Luftdrucks, denn die Luft setzt, wenn auch nicht der Bildung, wohl aber der schnellen Ausbreitung des von irgend welcher Flüssigkeit aufsteigenden Dampfes ein mechanisches Hinderniss entgegen; so kommt es, dass ein gegebener Raum, zu dessen vollständiger Ausfüllung mit gesättigtem Dampfe mehrere Minuten nicht ausreichen würden, sich nach Entfernung der Luft fast augenblicklich damit sättigt.

Zur Wegschaffung der Luft gebraucht man in den meisten Fällen eine gute Luftpumpe. Die Luftpumpe allein als Beförderungsmittel der Verdunstung würde jedoch meistens nicht hinreichen, weil ihre Wirksamkeit nicht gross genug ist, um auch die Dämpfe mit derselben Schnelligkeit, mit der sie in luftleeren Räumen erzeugt werden, weiter fortzuschaffen. Die Verdunstung wird aber ganz unterbrochen, sobald der vorhandene Raum sich mit Dämpfen von derjenigen Temperatur, bei welcher die Verdunstung vor sich geht, angefüllt hat. In sehr

befriedigender Weise erreicht man den Zweck einer raschen Entfernung der im leeren Raume von einer verdunstenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe durch die Absorption derselben, wie beispielsweise derjenigen der Wasserdämpfe durch concentrirte Schwefelsäure.

Für den Process der Kältebildung durch Verdunstung bieten sich vorzugsweise solche Flüssigkeiten, die technisch erst hergestellt werden müssen und einen erheblichen Werth besitzen. Es handelt sich daher bei der Eisfabrikation im Grossen ganz wesentlich um Zurückführung der entfernten Dämpfe in ihren ursprünglichen Zustand, d. h. in wieder verdampfbare Flüssigkeit, so dass der gegebene Stoff stets von Neuem verwendbar ist und sich nur in einem Kreislaufe befindet. Diese Zurückführung kann nach zwei in Form und Wirkung bedeutend verschiedenen Verfahrungsweisen erfolgen, als deren gegenwärtig noch fast einzige Repräsentanten die Aethermaschine und die Ammoniakmaschine angesehen werden können.

Die Aethermaschine. Dieselbe ist folgendermaassen eingerichtet. Eine durch einen besonderen Motor (in der Regel Dampfmaschine) betriebene doppeltwirkende Luftpumpe zieht unausgesetzt Aetherdampf aus einem mit flüssigem Aether gefüllten Gefäss (Verdunstungsbehälter, Eisbildner); beim Rücklauf des Kolbens wird der Dampf comprimirt und dann in ein durch Wasser gekühltes Schlangenrohr getrieben; im Verhältniss als der durch die Verdichtung heiss gewordene Dampf sich hier abkühlt, condensirt er sich zu Flüssigkeit, welche in einem Gefäss sich sammelt und von hier unter dem Druck des verdichteten Dampfes in den Verdunstungsbehälter zurückgepresst wird, woselbst sich das Spiel erneuert.

Das Princip der Aethermaschine wurde in England bereits im Jahre 1834 von Jac. Perkins [1]) zu London patentirt. Sein Apparat enthält alle für eine continuirliche Functionirung erforderlichen Organe: Verdunstungsbehälter, Luftpumpe und Schlangenrohrcondensator. Der Verdunstungsbehälter besteht nach der Zeichnung aus einem kesselartigen, aus zwei Kugelabschnitten gebildeten Gefäss, das rings von Wasser umgeben ist. Diese Anordnung ist eine etwas unzweckmässige, und darin mag der Grund liegen, dass man über die Entwickelung des Apparates nichts weiter vernommen hat, vielleicht war aber auch die Zeit damals noch nicht reif zur Verwerthung der Sache, resp. die Nachfrage nach Eis noch nicht gross genug, um die künstliche Erzeugung desselben

[1]) Die historischen Nachweise über die ersten Versuche zur Herstellung von Eismaschinen, soweit in die technische Literatur darüber nichts eingegangen ist, wurden dem Verfasser durch entgegenkommende Mittheilung der gedruckten englischen Patentbeschreibungen Seitens des Patent office in London möglich gemacht, wofür an dieser Stelle öffentlich Dank ausgesprochen wird.

zu einem lohnenden Geschäft zu machen. — Das nächste Patent auf eine Aether-Eismaschine wurde im Jahre 1856 an John Harrison von Geelong in Victoria ertheilt; im September 1857 erhielt derselbe ein Verbesserungspatent und nach dem letzteren ist die Maschine folgendermaassen eingerichtet: Der Verdunstungsbehälter hat die Form eines liegenden Röhrenkessels mit zahlreichen engen Röhren. Durch die Röhren strömt unausgesetzt eine oben aufgepumpte concentrirte Kochsalzlösung und zwar, da dieselben in drei Partien von oben nach unten getheilt sind, im Zickzackweg nach unten. Die Aetherflüssigkeit strömt aus dem Condensator in den Kessel ausserhalb der Röhren oben zu. Die Kochsalzlösung gelangt aus dem Kessel in einen langen Kasten, worin die zum Gefrieren eingehängten Gefässe mit Wasser (Eisbüchsen) sich befinden, durchströmt denselben und wird durch die Pumpe in den Kessel zurückgeschafft. Die Anordnung ist ganz rationell. Harrison gab in seiner Patentbeschreibung an, dass er mittelst seiner Maschine die Temperatur bis zu — 29° habe bringen können; als zweckmässigste vom ökonomischen Standpunkt bezeichnet er jedoch eine solche von — 2 bis — 5°; das Gefrieren geht zwar dann langsamer von Statten, aber der Kraftaufwand der Maschine ist viel geringer und das Eis wird durchsichtig wie das Natureis. — Ende des Jahres 1859 wurde in Liverpool von Lawrence eine Fabrik zur Erzeugung künstlichen Eises eingerichtet, die das Pfund Eis zu $^1/_2$ Penny verkaufte. Dullo [1]) und Grüneberg [2]) haben (letzterer mit Abbildungen) Berichte über dieselbe gegeben. Mit einer Dampfmaschine von 15 Pferdekräften sollen täglich 40 bis 60 Centner Eis hergestellt werden können. — Im Jahre 1860 beschrieb Laboulay [3]) eine Aether-Eismaschine von F. Carré in Paris. Bei derselben wirkte der verdunstende Aether unmittelbar auf das zu gefrierende Wasser ein [4]). Dieselbe wurde übrigens von Carré bald aufgegeben, nachdem derselbe zur Ausführung der viel wirksameren Ammoniakmaschine gelangt war. — Im März des Jahres 1862 erhielt Dr. Siebe in Lambeth (London) eine vervollkommnete Construction der Eismaschine für England patentirt. Die allgemeine Anordnung ist die gleiche wie bei Harrison. Statt des horizontalen wird jedoch ein verticaler Röhrenkessel angewendet. Ferner finden sich Abänderungen an Luftpumpe und Kühler, die jedoch das Princip nicht berühren; die Eisbüchsen sind derartig eingerichtet, dass wenn die zuerst gefrierende, welche der Einströmung der kalten Lösung zunächst ist, herausgenommen wird, die ganze Reihe sich vorschiebt und die mit frischem Wasser gefüllte Büchse sich hinten einsetzen lässt. — Von da an ist in der Literatur Siebe's Name allein mit der

---

[1]) Dullo, Dingl. pol. J. CLVIII, 115. [2]) Grüneberg, Pol. Centralbl. 1863, 656. [3]) Laboulay, Bull. Soc. d'Enc. 1860, 129. [4]) Dingl. pol. J. CLVIII, 109.

fraglichen Maschine verbunden, die übrigens wiederholt als nach Harrison's Princip bezeichnet wird. Die Siebe'sche Maschine erschien auf der Londoner Ausstellung 1862. Schmidt [1]) gab eine Beschreibung mit Zeichnung der zur Ausstellung gebrachten Siebe'schen Maschine, wobei bemerkt wird, dass eine in Siebe's Eigenbesitz befindliche Maschine in 24 Stunden mit einem Motor von 24 Pferdekräften 5 Tonnen Eis fertige; dies wären günstigsten Falls 4 Kg Eis auf 1 Kg Kohle. Der Verdunstungsbehälter bei dieser Maschine ist übrigens wieder ein Kessel mit horizontalen Röhren. Es wird angegeben [2]), dass die Kosten für Fabrikation des Eises $1\frac{1}{2}$ Rmk. pr. Centner betrügen. — Eine weitere Nachricht über die Siebe'sche Maschine brachte 1868 das englische Journal Engineering [3]) (Nr. 483). Hiernach befand sich eine solche in der Truman'schen Brauerei in London, mit einer Leistung von 6 Tonnen Eis in 24 Stunden, wofür eine Hochdruckmaschine von 15 Pferdekräften erforderlich war. Mit 1 Ctr. Kohlen wurden $4\frac{1}{2}$ Ctr. Eis gefertigt. Die Kochsalzlösung soll hier eine Temperatur zwischen — 8 und — 12° haben. Endlich erschien noch im Jahre 1870 eine letzte Nachricht über die Siebe'sche Maschine [4]). Es wird hier eines neuen, sehr compacten kleinen Apparates Erwähnung gethan, der mittelst einer 5 bis 6 Pfund Kohlen stündlich consumirenden 1pferdigen Dampfmaschine 12·5 bis 15 Kg Eis stündlich fertige, d. h. also für 1 Kg Kohlen 5 Kg Eis. — Aus anderen Ländern und von anderen Constructeuren ist über die Aether-Eismaschine nichts bekannt geworden. In Deutschland ist dieselbe unseres Wissens nicht in Gebrauch gekommen. Auf der Wiener Weltausstellung war dieselbe übrigens in einem Exemplar (von Siebe & Gorman in London) vertreten.

Der Aether ist eine Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 35° C. siedet; unter anderen Umständen stehen Druck und Temperatur in folgender Beziehung:

Temperatur:	— 20	0	+ 20	40	60	90	120° C.
Druck:	0·09	0·24	0·6	1·2	2·3	5	10 Atm.

Bei einer Verdampfung tief unter dem Gefrierpunkt des Wassers ist die Spannung der Dämpfe sehr gering, vielleicht nur $\frac{1}{10}$ Atm., und drückt deshalb die äussere Luft dauernd sehr stark auf das Verdunstungsgefäss, sowie beim Ansaugen des Dampfes auf die Luftpumpe; die Verbindungen und Dichtungen müssen daher mit grosser Sorgfalt hergestellt werden, damit keine Spur von Luft eindringe, welche sofort den schädlichsten Einfluss auf die Arbeit der Maschine, resp. auf die Schnelligkeit der Verdampfung ausüben würde. Bei der Comprimirung des Dampfes steigt dessen Druck auf mehrere Atmosphären; auch findet eine Temperatur-

---

1) Schmidt, Dingl. pol. J. CLXVIII, 434. 2) Dingl. pol. J. CLXVII, 397. 3) Dingl. pol. J. CXCI, 189. 4) Prakt. Mech. J. 1870, 251.

erhöhung statt, die gewiss mehr als 60° beträgt. Unter diesem Druck abgekühlt condensirt sich der Dampf zu Flüssigkeit. Nähere Angaben über die Druck- und Temperaturverhältnisse des Aetherdampfes in der Eismaschine konnten nicht gefunden werden. Die Basis für die Berechnung der theoretischen Leistungsfähigkeit der Maschine ist übrigens die gleiche wie bei der später zu besprechenden Luftmaschine, für welche die erforderlichen Daten vorliegen; es kann deshalb auf letztere verwiesen werden. Aus der bekannten Grösse von 90 Wärmeeinheiten für die latente Wärme des Aetherdampfes kann abgeleitet werden, wie viel Aether für eine bestimmte Menge Eis theoretisch verdunstet werden muss.

Ersatz des Aethyläthers durch Methyläther. Der Methyläther, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol oder Holzgeist gebildete, dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist erzeugten gewöhnlichen Aether homologe Verbindung, unterscheidet sich von diesem durch viel grössere Flüchtigkeit. Der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Atmosphärendruck gasförmig und lässt sich nur durch starke Abkühlung oder Zusammendrückung zu einer Flüssigkeit verdichten. Diese siedet unter dem Druck einer Atmosphäre schon bei — 21° C. Tellier in Paris hat diese Substanz als Kälte erzeugendes Mittel in einer Eismaschine benutzt, die im Uebrigen constructiv genau der zuvor beschriebenen Aethermaschine entspricht [1]. Der Unterschied in der Wirkung ist nur darin zu suchen, dass man eine viel niedrigere Temperatur herstellen kann und dass im Innern des ganzen Maschinencomplexes stets ein starker Ueberdruck herrscht, so dass der Dampf das Bestreben hat, an den Dichtungen herauszutreten und der Luft der Eintritt damit verwehrt bleibt; auch kann die Luftpumpe von viel kleineren Dimensionen sein, da sie dichteren Dampf zieht und comprimirt, wodurch die Arbeitsverluste der Kolbenreibung beträchtlich vermindert werden. Wird übrigens in Wirklichkeit bei grösseren Temperaturdifferenzen wie in der gewöhnlichen Aethermaschine gearbeitet, so muss der Motor eine grössere Arbeit aufwenden, wie sich aus der Theorie der Luftmaschine ergiebt. Für gleiche Temperaturen bei der Verdampfung und Verdichtung ist der theoretische Nutzeffect beider Maschinen der gleiche.— Tellier hält von dem Methyläther immer eine hinreichende Menge in gusseisernen Gefässen, die einen Druck von 10 Atmosphären aushalten können, vorräthig; öffnet man einen Hahn, so entströmt das Gas, die Flüssigkeit kühlt sich ab, und indem man das Gefäss in Wasser stellt, kann man dieses bald zum Gefrieren bringen. Der Aether geht dabei

[1] Engineering 1871, 179; Dingl. pol. J. CCIII, 191; Pol. Centralbl. 1872, 38.

allerdings verloren. Gelegentlich wird man übrigens von diesem Mittel Gebrauch machen können.

Noch andere Substanzen von niedrigem Siedpunkt lassen sich gleich den genannten Aetherarten als Mittel zur Temperaturerniedrigung benutzen, ohne dass von der theoretischen Nutzleistung ein anderes Ergebniss zu erwarten wäre. So verwendet van der Weyde in New-York das Chymogen, einen zwischen 0° und 16° C. verdampfenden Bestandtheil des natürlichen Petroleums, von dem das Liter in den Vereinigten Staaten nicht mehr als 14 bis 24 Pfennige kostet [1]). Liénard & Hugon in Paris sollen Schwefelkohlenstoff anwenden [2]). Ueber einen originellen Vorschlag (von Mort und Nicolle), der als eine Combination des soeben besprochenen mit dem folgenden System anzusehen ist, werden wir später zu berichten haben.

Verwendung der Kohlensäure. Die Kohlensäure ist wiederholt als Mittel zur Kälteerzeugung vorgeschlagen worden; so wurde im Jahre 1867 ein englisches Patent auf dieselbe mit vorläufigem Schutz genommen, aber nicht weiter verfolgt. *A priori* kann man die Kohlensäure nicht für ein sehr geeignetes Mittel zur Kälteerzeugung halten. Sie hat allerdings vor allen anderen bis jetzt angewendeten Stoffen (mit Ausnahme der Luft) den Vorzug der Billigkeit und, den Aetherarten gegenüber, der Unverbrennlichkeit und dadurch Ungefährlichkeit. Der Druck der flüssigen Substanz ist jedoch ein enormer und darum müssen die Gefässe sehr stark hergestellt werden und werden die Dichtungen Schwierigkeiten verursachen. Temperatur und Druck der flüssigen Kohlensäure stehen nämlich im folgenden Verhältniss:

Temperatur:	— 60	— 30	— 15	— 5	0	+ 10	+ 15	+ 30° C.
Druck:	4·5	16	25	33	38	46	51	73 Atm.

Da die Temperatur, bei welcher die Kohlensäure in dem Kühler verdichtet wird, nicht niedriger als + 10° C. sein kann, so steht sie also dann unter einem Druck von 46 Atmosphären, und die Verdichtung würde etwa bei — 30° C. unter einem Druck von 16 Atmosphären erfolgen. —

Die Wiener Weltausstellung führte einen eigenthümlichen Versuch vor, die Kohlensäure zugleich als Kraft und als Kälte erzeugendes Mittel zu verwenden. Die betreffende Maschine war von L. Seyboth in Wien ausgestellt und folgendermaassen angeordnet. Die Kohlensäure wurde aus Spatheisenstein mit Schwefelsäure hergestellt. Sie entwickelte sich in einem geschlossenen Raume unter einem Druck von 4 bis 6 Atmosphären. Auf Brunnenwasserwärme abgekühlt strömte sie dann in eine Expansionskolbenmaschine, um hier gleich dem Dampf

[1]) Deutsche Industriez. 1869, 338. [2]) Privatmittheilung.

Arbeit zu leisten. In Folge der starken Expansion kühlt sie sich bedeutend ab (siehe weiter unten) — es sollen Temperaturen von 20 bis 30° unter Null erreicht worden sein — und kann aus der Maschine austretend zum Abkühlen von Stoffen, zur Eiserzeugung etc. verwendet werden. Endlich steht die Kohlensäure auch noch zur Herstellung von Sodawasser zur Benutzung. Die zur Ausstellung gebrachte Maschine leistete als Motor die Arbeit von 2 Pferdekräften. Die Kosten des Gases sollen durch den gebildeten Eisenvitriol gerade gedeckt werden; aus 1 Ctr. Schwefelsäure (5 fl. österr.) und 1 Ctr. Spatheisenstein (1 fl. 50 kr., zusammen 6 fl. 50 kr.) erhält man 240 Pfd. Eisenvitriol (zu 3 fl. pr. Ctr., giebt 7 fl. 20 kr.) Der Gedanke dieser Combination ist ohne Zweifel recht sinnreich, in einem einzelnen Falle mag sich auch die Ausführung lohnend erweisen; eine allgemeine technische Verwerthung lässt sich jedoch darauf nicht gründen. 1 Ctr. Spatheisenstein giebt ungefähr 20 Kg Kohlensäure, entsprechend 2 cbm bei 5 Atmosphären. Auf 1 Atmosphäre expandirt kann diese Menge theoretisch höchstens 170 000 Kilogrammmeter Arbeit leisten, entsprechend 1 Pferdekraft während etwa einer halben Stunde. Durch die Expansion verliert das Gas ungefähr 200 Wärmeeinheiten und höchstens der gleiche Betrag steht für Eisbildung zur Verfügung; kaum 2 Kg Eis sind damit herzustellen. Es ergiebt sich hieraus, dass ausserordentlich grosse Mengen Materials für den Process erforderlich sind, so dass sich für den gewonnenen Eisenvitriol kaum genügende Verwendung finden dürfte. Auch die abziehende Kohlensäure liesse sich nur zum kleineren Theile für Bereitung von kohlensaurem Wasser nutzbar machen und müsste für diesen Zweck erst wieder comprimirt werden, so dass es vortheilhafter erschiene, dieselbe gleich von Anfang an, wenn sie aus dem Entwickler kommt, in das Wasser zu leiten. Wenn die Kohlensäure, aus dem Eisbildner tretend, zur Herstellung von kohlensaurem Wasser verwendet wird, so muss die Absorption etwa bei — 5° unter einem Druck von 33 Atmosphären erfolgen, ein fast sechsmal stärkerer Druck als nöthig. Die Arbeit, welche die Maschine aufwenden müsste, um diesen Ueberdruck zu erzeugen, ist geradezu verloren. Die latente Dampfwärme der Kohlensäure ist zwar bis jetzt nicht bekannt, wäre dieselbe aber auch gross (was wegen des hohen Volumgewichts nicht wahrscheinlich), so würden doch ungeheure Mengen an Kohlensäure erforderlich sein zur Herstellung von nur einigermaassen erheblichen Quantitäten Eis, viel grössere als nur je daran gedacht werden könnte, in der Fabrikation moussirenden Wassers wieder zu verwenden. Wir können somit dem ausgeführten Apparat kein günstiges Prognostikon stellen; viel rationeller würde die Verwendung der Kohlensäure im Kreisprocess sein.

Die Ammoniakmaschine. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas; unter Druck kann es zu einer Flüssigkeit

verdichtet werden. Temperatur und Druck der Dämpfe des flüssigen Ammoniaks stehen nach Regnault im folgenden Verhältniss:

Temperatur:	+ 40	+ 20	0	— 20	— 30	— 40° C.
Druck:	15·5	8·5	4·4	1·84	1·16	0·7 Atm.

Das Ammoniakgas löst sich sehr leicht in Wasser; bei 0° sättigt sich das letztere mit seinem 1050fachen Volum oder 0·875 Gewichtstheilen; bei 20° mit 654 Volum oder 0·52 Gewichtstheilen, etwas mehr als der Hälfte seines Gewichtes. In diesem Zustand bildet es den käuflichen Salmiakgeist. Die Absorption erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; daraus lässt sich die latente Wärme des Ammoniakgases zu 500 berechnen, also nahe derjenigen des Wasserdampfes. Durch Erhitzen kann das von Wasser absorbirte Gas vollständig ausgetrieben werden. Ebenso durch Druckverminderung, in welchem Falle sich die Flüssigkeit abkühlen muss. Wird die Erhitzung des wässerigen Ammoniaks in einem geschlossenen Kessel vorgenommen, so kann das Austreiben des Gases selbst unter starkem Druck vor sich gehen. Wird das entwickelte Gas in einen Kühlbehälter geleitet, so muss es bei einer gewissen Temperatur seinen Sättigungspunkt überschreiten und sich zu flüssigem Ammoniak condensiren. Das flüssige (wasserfreie) Ammoniak, mit einem Behälter in Verbindung gebracht, in welchem Wasser enthalten ist, wird mit Lebhaftigkeit in denselben einströmen und vom Wasser aufgenommen werden; in einem gleichen Verhältniss, wie die Lösung sich dabei erhitzt, muss sich die verdampfende Flüssigkeit abkühlen, die Temperatur derselben kann bis auf — 50° C. sinken. Auf diesen Grundsätzen beruht der sinnreiche Apparat, welchen Ferd. Carré gebaut hat, und zwar in zwei Formen: für intermittirende und für continuirliche Eiserzeugung, die erstere für Productionen im Kleinen von 1 und 2 Kg, die letztere für technische Fabrikation im Grossen in vier Dimensionen von 25 bis 200 Kg stündlicher Production. (Fabrikanten der Apparate sind Mignon & Rouart in Paris.) Der intermittirende Apparat besteht einfach aus zwei durch ein Rohr fest verbundenen luftleeren Gefässen, in einem Gewicht, dass man das Ganze noch heben und umstellen kann. Das eine Gefäss enthält Salmiakgeist, das andere ist leer. Bei Beginn der Operation wird das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss auf ein Kohlenfeuer, das leere in einen Bottich mit kaltem Wasser gestellt. Durch die Hitze entwickelt sich das Gas und condensirt sich in dem kühl gehaltenen Gefäss zu Flüssigkeit. Ist alles Ammoniak übergegangen, so wird der Apparat aufgehoben, das zuvor erhitzte Gefäss wird in das Kühlwasser gestellt, das mit dem verflüssigten Gas erfüllte Gefäss in Berührung mit dem zu kühlenden Körper gebracht (in eine Einstülpung des Gefässes wird ein mit Wasser gefüllter Blechcylinder, die Eisbüchse, gestellt). Das flüssige Ammoniak verdunstet unter starker Temperaturerniedrigung und wird

im anderen Gefäss von dem daselbst zurückgebliebenen Wasser wieder absorbirt.

Der continuirlich wirkende Apparat ist complicirter gebaut. Vor Allem findet sich ein eingemauerter cylindrischer vertical gestellter Kessel vor, in welchem die Erhitzung und Verdampfung des Salmiakgeistes behufs Herstellung des flüssigen Ammoniaks ununterbrochen vor sich geht. Derselbe besteht aus zwei Abtheilungen, die untere enthält sehr verdünnte ihres Ammoniaks grösstentheils beraubte Lösung, die obere Abtheilung enthält eine Anzahl Becken, auf deren oberstes der frische Salmiakgeist zufliesst; die überströmende Flüssigkeit gelangt auf das nächste Becken und so weiter. Nur die untere Abtheilung ist dem Feuer ausgesetzt. Die sich entwickelnden sehr wässerigen Dämpfe bringen beim Aufsteigen immer mehr das Ammoniak in den Becken zur Verdunstung, welches zuletzt nahezu, jedoch nicht vollkommen wasserfrei entweicht. Das Gas gelangt jetzt in einen Kühlapparat, in welchem dasselbe zu Flüssigkeit condensirt wird. (Der Druck, unter welchem sich das Gas verdichtet, hängt von der Temperatur im Condensator ab, und schwankt zwischen 4·4 und 8·5 Atmosphären, wenn die Temperatur des Kühlwassers zwischen 0 und 20^0 variirt; die Destillationstemperatur beträgt circa 130^0.) — Von hier gelangt unter dem Kesseldruck das flüssige Ammoniak in gleichförmiger Strömung in den Verdunstungsbehälter (Eisbildner); die Stärke des Zuflusses wird durch einen Regulator normirt. Die Einrichtung des Eisbildners bietet nichts Bemerkenswerthes, Chlorcalciumlösung nimmt die Kälte auf und überträgt sie auf das zu gefrierende Wasser; wenn irgend eine Flüssigkeit, z. B. Bierwürze, einfach gekühlt werden soll, so ist der vermittelnde Körper nicht nöthig. Das im Kühler verdunstende Ammoniak muss durch Wasser absorbirt werden. Als Absorptionsmittel verwendet man die nicht ganz erschöpfte Flüssigkeit der unteren Kesselhälfte, welche unausgesetzt in einem dünnen Strom austritt und gekühlt in das Absorptionsgefäss gelangt. Das letztere muss nun selbst wieder in einem Kühler liegen, damit die bei der Absorption entstehende hohe Temperatur die weitere Aufnahme von Gas nicht hindere. Es bildet sich hier also wieder der ursprüngliche Salmiakgeist. Mittelst einer Pumpe wird derselbe in den Kessel zurückgeschafft, unterwegs seine Wärme gegen die Wärme der aus dem unteren Kesseltheil abziehenden Flüssigkeit austauschend. Da das im Kessel verdampfende Ammoniak nicht ganz wasserfrei ist, so gelangt auch etwas Wasser mit in den Eisbildner; hier häuft sich dasselbe nun allmälig an und hindert die Lebhaftigkeit der Verdunstung; man muss deshalb von Zeit zu Zeit den Inhalt des Kühlers ablassen und denselben direct in den Kessel pumpen.

Die erste Kunde der hier beschriebenen Apparate brachte eine

Mittheilung von Carré [1]) selbst an die Pariser Akademie im December 1860. Das englische Patent Carré's ist datirt vom 15. October 1860. Nicht lange darauf, im Januar 1861 [2]), machten die Herren Tellier, Budin & Hausmann sen. Prioritätsrechte auf die Erfindung geltend, die sie schon im Juli 1860 patentirt erhalten hätten [3]). Für kleine Apparate empfehlen dieselben zugleich schweflige Säure statt Ammoniaks, da dieselbe, wenn auch weniger in Wasser löslich, doch eines um die Hälfte geringeren Druckes bedürfe, wie das Ammoniak. Die Gerichte scheinen jedoch die Prioritätsfrage nicht zu Gunsten dieser Herren entschieden zu haben, da sich ihr Name an die weitere Entwickelung der Maschine nicht mehr anknüpft. Es wird nur noch einmal, im Jahre 1862 erwähnt [4]), dass Tellier einen Bericht vorlegte, in welchem er Aethylamin und Methylamin statt des Ammoniaks in der grossen Maschine anzuwenden empfahl. Der Dampf des letzteren werde vom Wasser in doppelt so grosser Menge als Ammoniak aufgenommen und besitze sehr geringe Spannung, so dass der innere Druck in dem Apparat eine Atmosphäre kaum übersteige. Man hat jedoch bis jetzt nicht davon gehört, dass Maschinen für die Benutzung dieser Stoffe in Gebrauch gekommen seien. Da Tellier neuerdings, wie oben bereits erwähnt, eine Luftpumpenmaschine für Methyläther gebaut hat, so dürften sich wohl der Verwendung dieser Amine besondere Schwierigkeiten entgegengestellt haben. — Eine ausführliche Beschreibung der Carré'schen continuirlichen Maschine mit Abbildungen ist von Pouillet veröffentlicht worden [5]). Eine Beschreibung des kleinen intermittirenden Apparates mit Abbildung findet sich bei uns zuerst in dem Württemb. Gewerbeblatt 1861, Nro. 40 und ist von da in andere Blätter übergegangen [6]). Im Jahre 1868 bearbeitete der Verfasser für die Bad. Gewerbez. einen grösseren Artikel über Eismaschinen auf Grund eigener Experimente mit den bis dahin bekannten kleinen Apparaten, daselbst findet sich auch ausführlich der kleine Carré'sche Apparat beschrieben und durch Zeichnungen erläutert; die grössere der beiden Formen zu 2 Kg ergab mit $^3/_4$ Kg Holzkohlen (Zeit des Anheizens 1 Stunde 20 Minuten und des Gefrierens 2 Stunden) das Quantum von $2^2/_3$ Kg Eis. So sinnreich und wirksam dieser Apparat auch ist, so konnte er doch nicht als Haushaltungsapparat empfohlen werden, seine Bedienung erfordert zu viel technisches Geschick. Im Jahrgang 1869 der Bad. Gewerbez. folgte dann eine Abhandlung über die Maschinen für technischen Betrieb; daselbst ist auch der grosse Carré'sche Apparat beschrieben und durch eine schematische Zeichnung erläutert. Es konnte daselbst

[1]) Carré, Compt. rend. LI, 1023. [2]) Tellier, Budin u. Hausmann, Compt. rend. LII, 142. [3]) Dingl. pol. J. CLX, 23 u. 120. [4]) Tellier, Compt. rend. LIV, 1188; Dingl. pol. J. CLXV, 450. [5]) Pouillet, Bull. Soc. d'Encourag. 1863, 32; Dingl. pol. J. CLXVIII, 171. [6]) Dingl. pol. J. CLXIII, 182.

mitgetheilt werden, dass inzwischen zwei deutsche Firmen, O. Kropff & Co. in Nordhausen (seit 1867) und Vaass & Littmann in Halle a. d. S. (seit 1868), sich mit der Fabrikation von Ammoniak-Eismaschinen nach dem Carré'schen Princip befasst haben. Erstere Firma ist inzwischen in die der Actiengesellschaft für Fabrikation von Eismaschinen übergegangen. Nach den neuesten Preiscouranten fertigen beide Geschäfte grössere Apparate in fünf Dimensionen an, von 25 bis 500 Kg Eis die Stunde, zu dem Preis von 4800 bis 30 000 Rmk.; die Nordhauser Fabrik ausserdem noch einen kleinen Apparat für 7·5 Kg Eis die Stunde zu 2250 Rmk. Nach ihren Angaben werden mit 1 Kg Kohle je nach der Grösse der Maschine 6 bis 16 Kg Eis hergestellt. Der Verfasser führte in seiner Abhandlung eine Rechnung aus, welche diese Angaben als richtig erscheinen lässt. (Bei dem oben beschriebenen Versuch mit dem Handapparate lieferte 1 Kg Kohle $3^1/_2$ Kg Eis.) Vaass & Littmann geben Berechnungen der Anschaffungskosten der verschiedenen Maschinen und der Kosten für das erzeugte Eis; hiernach schwankt der Preis desselben je nach Grösse der Maschine von $^1/_2$ bis 10 Centner stündlicher Productionskraft zwischen 1 Rmk. 15 Pf. und 30 Pf. pr. Centner (Verzinsung, Amortisation und Verluste einbegriffen) bei neunmonatlicher Arbeit. Die Nordhauser Actiengesellschaft macht eine Berechnung für eine Maschine für 250 Kg, wonach bei 300tägiger Tag- und Nachtarbeit der Centner Eis 36 Pfennige kostet. — Bis Ende des Jahres 1873 hatte letztere Fabrik 60 Maschinen angefertigt, davon 29 für Deutschland. Vaass & Littmann hatten 42 Maschinen vollendet, davon 20 für Deutschland (einschliesslich zweier für Wien).

In London 1862 und in Paris 1867 waren die Carré'schen Maschinen von Mignon & Rouart in Paris ausgestellt worden; auf der Wiener Weltausstellung waren die beiden deutschen Firmen mit ihren Apparaten erschienen.

Die Carré'sche Maschine stellt ohne Zweifel einen sehr vollkommenen, handlichen und wirksamen Apparat dar, um Eis überall und in jedem Umfang zu gewinnen. Dieselbe kann in manchen Fällen sogar die Concurrenz mit der Natur aufnehmen, besonders in grossen Städten, wo die Nachfrage sehr stark ist und der Luxus eine bedeutendere Rolle spielt. Das Kunsteis ist in häufigen Fällen appetitlicher, wie das Natureis, das nur zu oft Schmutz enthält und einen sumpfigen Geschmack selbst bei scheinbar völliger Reinheit besitzt, sich deshalb für unmittelbaren Genuss weniger eignet. — Von uns bekannt gewordenen Eisfabriken für den Verkauf nennen wir die von A. Pokorny in Wien. Demselben wurde 1869 von Kropff eine Maschine von 5 Centner stündlicher Productionskraft geliefert. Nach dem Verfasser freundlichst gemachten Mittheilungen ist der Besitzer durchaus zufrieden mit den Leistungen der Maschine. Dieselbe liefert 10 Kg Eis für 1 Kg Kohle. Die Kosten des Eises belaufen sich auf 35 kr. österr. pr. Centner, wäh-

rend der Preis des verkauften Eises zwischen 70 kr. und 3 fl. 20 kr. schwankt. Auf 50 Ctr. Eis findet ein Ammoniakverlust von 2 Kg statt. Die Maschine hat sich seit vier Jahren ganz gut gehalten, nur die Dichtungen liessen zu wünschen übrig. — Auch in verschiedenen deutschen Brauereien sind Eismaschinen bereits aufgestellt worden; die deutschen Fabrikanten beziehen sich in ihren Prospecten auf dieselben; Mignon & Rouart [1]) sollen 1869 eine Maschine zu 20000 fl. an die Actienbrauerei Zweibrücken geliefert haben.

Die Carré'sche Maschine ist von Anfang an ein sehr sorgfältig gearbeiteter Organismus gewesen, für welchen principielle Vervollkommnungen kaum noch ausgedacht werden konnten; über die Schwierigkeit des Constructionsmaterials kam man bald hinaus, indem man alle Theile aus verzinktem Schmiedeeisen herstellte, mit völligem Ausschluss des Kupfers und seiner Legirungen, die äusserst rasch vom Ammoniak zerstört werden. Eine Verbesserung der Maschine liess sich gleichwohl 1870 Reece in England patentiren, welche zum Zweck hat, das Mitverdampfen des Wassers im Kessel zu verhindern. Reece giebt an, dass die in den Eisbildner gelangende Flüssigkeit aus 25 p.C. Wasser und 75 p.C. Ammoniak bestehe; bei seiner Anordnung, die im Wesentlichen der in den Brennereien üblichen Dephlegmation und Rectification entspricht, will er das Ammoniak praktisch wasserfrei verdichten [2]). Auch will Reece die Spannkraft des verdunstenden Ammoniaks zum Betrieb einer Maschine anwenden, welche die Pumpen etc. treibt.

Im September 1867 liess Toselli von Paris (durch Clark) ein englisches Patent auf eine Ammoniak-Eismaschine nehmen, welche nach dem Princip des tragbaren Carré'schen Apparates eingerichtet war. Sie bestand aus zwei durch ein Rohr axial verbundenen Cylindern, die durch eine Kurbel dauernd gedreht wurden; der in dem einen Cylinder befindliche Salmiakgeist gab durch Erhitzen sein Ammoniak in den anderen Cylinder, das zurückbleibende Wasser nahm später den Dampf wieder auf; der Apparat blieb dauernd hermetisch verschlossen. Es war eine Anordnung sowohl für eine kleine tragbare Form zum häuslichen Gebrauch wie für technischen Betrieb angegeben. Man hat jedoch über die Leistung einer ausgeführten Maschine nichts weiter gehört.

Ammoniakmaschine mit Luftpumpe. Im Jahre 1869 haben Mort & Nicolle von Sydney eine Ammoniakmaschine patentirt erhalten [3]), welche durchaus verschieden von der Carré'schen eingerichtet ist und sich als eine Combination von dieser mit der Aethermaschine

---

[1]) Dingl. pol. J. CXCIII, 432. [2]) Reece, Dingl. pol. J. 1870, 40, mit Zeichnung. [3]) Mort u. Nicolle, Mech. Mag. 1870, 189; Dingl. pol. J. CXCVII, 311.

ansehen lässt. Mort & Nicolle arbeiten nämlich in ihrer Maschine mit einer Luftpumpe, unterstützen dieselbe in ihrer Wirkung jedoch zugleich durch die Absorption. Als Kälte erzeugendes Mittel wird nicht verflüssigtes Ammoniak angewendet, sondern wässriges Ammoniak, ein concentrirter Salmiakgeist. Das Ammoniak bleibt in dem Wasser nur bei dem Druck gelöst, unter welchem dasselbe gesättigt wurde, es entweicht in dem Verhältnisse als der Druck vermindert wird; dabei muss sich nun die Flüssigkeit abkühlen, genau in demselben Grade, wie bei der Verdunstung des flüssigen reinen Ammoniaks. Diese Druckverminderung bewirken Mort & Nicolle durch die Luftpumpe. Das entzogene Ammoniak wird beim Rückgang des Kolbens verdichtet und mit einer entsprechenden Menge der dem Verdunstungsbehälter gleichfalls entzogenen verdünnten Flüssigkeit zusammen durch einen Kühler gedrückt, wobei wiederum Absorption stattfindet. Es wird bei dieser Anordnung weniger Arbeitskraft erfordert als bei der rein mechanischen Verdichtung. Es ist zu erwarten, dass diese Ammoniakmaschine eine grössere Nutzleistung geben wird, als die Aethermaschine, die der Carré'schen Maschine kann sie jedoch nicht erreichen. Nähere Angaben als die kurze Beschreibung liegen bis jetzt nicht vor. Die Maschine arbeitet bei niederem Druck wie die Aethermaschine und muss wie diese vor dem Eindringen der Luft sorgsamst geschützt werden; eine Explosionsgefahr ist von der Maschine selbst entfernt und auf den Kessel des Motors übertragen.

Ende des Jahres 1870 haben sich übrigens Mort & Nicolle eine neue Ammoniakmaschine patentiren lassen, von der uns bis jetzt nur die englische Patentbeschreibung vorliegt. Dieselbe wird als Niederdruck-Eismaschine bezeichnet und kommt im Princip ziemlich auf die Carré'sche Maschine hinaus; die Luftpumpe ist weggelassen. Sie unterscheidet sich von letzterer Maschine darin, dass nicht flüssiges wasserfreies Ammoniak erzeugt wird und verdunstet, sondern eine stark concentrirte wässrige Lösung, welche natürlich eines viel geringeren Kesseldruckes (stärkster Druck des verdampfenden Ammoniaks etwa 2 Atmosphären, bei Wasserdampfheizung von 107° C.) bedarf, aber auch bei der Verdunstung eine weniger starke Temperaturerniedrigung bewirkt. Die Anordnung ist derart getroffen, dass die in den Eisbildner oben einströmende Ammoniakflüssigkeit über horizontal liegende Einstülpungen langsam niederfliessend allmälig ihr Ammoniak verliert und unten nur noch mässig concentrirt anlangend, mittelst einer Pumpe ausgezogen wird und in einem besonderen Gefäss das aus dem Kessel durch die Hitze vertriebene Ammoniak absorbirt, worauf die so wieder stark concentrirte Lösung in den Eisbildner zurückgepumpt wird. Die aus dem Kessel unten abziehende fast rein wässerige Flüssigkeit dient wie bei Carré zur Absorption des im Eisbildner verdunstenden Ammoniaks und wird durch eine zweite Pumpe in den Kessel zurückgeschafft. Als eigen-

thümlich ist noch hervorzuheben, dass das im Kessel verdampfte Ammoniak zuerst in einen Cylinder mit Kolben tretend die Triebkraft zur Bewegung der Pumpen liefern soll, worauf nunmehr die Absorption stattfindet.

Luftpumpen - Schwefelsäuremaschine von Edm. Carré in Moislains. Wir haben noch einer eigenthümlichen von dem Bruder des früher genannten F. Carré erfundenen, gleichfalls in die Kategorie der Absorptionsapparate gehörenden Eismaschine Erwähnung zu thun, die bis jetzt nur gewissermaassen als Modell für den Hand- oder Hausgebrauch ausgeführt worden ist und zuerst auf der Pariser Ausstellung 1867 bekannt wurde; in Wien producirte sich dieselbe gleichfalls. Im Princip beruht dieselbe auf der Abkühlung und dem Gefrieren des Wassers durch eigene Verdunstung im luftleeren Raum, dem bekannten Leslie'schen Versuch. Edm. Carré hat seinen Apparat in der folgenden Weise angeordnet. Ein cylindrisches aus Blei mit einem Zusatz von 5 p.C. Antimon bestehendes Gefäss ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, die durch einen Rührer von aussen in Bewegung gehalten werden kann. Mit dem oberen leeren Raum des Gefässes ist einerseits eine Luftpumpe verbunden, andererseits eine aufsteigende Röhre, welche einen Hahn enthält und ein wenig umgebogen ist, so dass sich in das Ende eine mit Wasser gefüllte Flasche stecken lässt, als Dichtung dient ein Gummiring. Alle Verschlüsse sind sorgfältig hergestellt, um der äusseren Luft jeden Zutritt zu versperren. Kommt die Luftpumpe in Thätigkeit, so zieht sie die gesammte Luft aus dem verbundenen Apparat; das Wasser verdunstet und wird von der Schwefelsäure absorbirt. Nach einiger Zeit bildet sich eine Eiskruste, die immer mehr anwächst, bis zuletzt der Inhalt der zur Hälfte gefüllten Flasche ganz gefroren ist. In 45 Minuten vermochte der Verfasser 340 g Eis zu bilden, wobei 60 g Wasser verdunsteten. Die Zeit für eine Operation nimmt zu, wenn die Schwefelsäure heiss und verdünnter wird. Mittelst $1\frac{1}{2}$ l concentrirter Schwefelsäure kann man 12 Flaschen Eis zu 340 g herstellen, die Zeit bei der letzten Flasche dauert zwei Stunden und werden 75 g Wasser absorbirt. Die Schwefelsäure hat dann im Ganzen $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser aufgenommen und besitzt 1·6 Vol.-Gew. Die Kosten für eine Flasche Eis betragen etwa 10 Pfennige, wenn man von weiterer Verwendung der Schwefelsäure absieht. Der Apparat hat in dieser Form ausschliesslich den Zweck, die sogenannte *Carafe frappée* herzustellen, d. h. das Trinkwasser durch Eis zu kühlen. Für den Hausgebrauch hält der Verfasser die Maschine nicht empfehlenswerth, da die geringste Menge eintretender Luft dieselbe ausser Thätigkeit setzt und ein genügender Verschluss sich nur schwierig auffinden lässt; auch ist die concentrirte Schwefelsäure im Hause misslich zu verwenden [1]). Neuerdings

---

[1]) Bad. Gewerbz. 1868, 153; vergl. auch Compt. rend. LXIV, 897; und Dingl. pol. J. CV, 77 und 417.

werden solche Maschinen von Eigel & Lesemeister in Köln angefertigt. Die Nutzleistung einer Maschine der beschriebenen Art darf, unter der Voraussetzung, dass die verwendete Schwefelsäure durch Concentrirung immer wieder von Neuem verwendbar gemacht wird, als eine sehr hohe aufgefasst werden. Aus einer allerdings nur approximativen Berechnung scheint hervorzugehen, dass auf je 1 Kg Kohlenverbrauch zur Concentrirung der Säure 17 Kg Eis hergestellt werden können. Würde bei continuirlichem Gang der Apparate die ablaufende concentrirte Säure ihre Wärme mit der frisch zuzuführenden verdünnten vollständig austauschen, so könnte der Effect noch um ein Drittel gesteigert werden. Diese Leistung übertrifft die der Ammoniakmaschine ganz erheblich. Die Fabrikation des Eises auf diesem Wege würde somit gewiss Vortheile besitzen, wenn man dem Apparat eine andere Disposition geben könnte, denn in seiner gegenwärtigen Form ist er für Stückeis ungeeignet. Vielleicht liesse sich statt reinen Wassers eine Salzlösung zur Verdunstung bringen, diese würde sich weit unter Null abkühlen und man könnte dann in diese wie bei den anderen Maschinen Gefässe mit Wasser einsenken und das letztere dann indirect zum Gefrieren bringen. Die Luftpumpe brauchte überhaupt nur einmal in Thätigkeit gesetzt zu werden, um den ganzen inneren Raum von Luft zu entleeren, ein Oeffnen wäre nicht nöthig, da die Schwefelsäure durch Pumpen zu- und abgeführt werden kann.

III. Kälte durch Expansion.

Wird ein Gas zusammengedrückt, so setzt sich die aufgewendete mechanische Arbeit in dessen Masse in Wärme um und erhöht die Temperatur. Werden gleiche Volume verschiedener Gase von gleichem Anfangsdruck um einen gleichen Raumtheil comprimirt, so erhöht das Gas von geringer Volumwärme seine Temperatur mehr als das von grosser Volumwärme und zwar in potenzirter Weise, da erstens seine Theile bei gleicher Wärmeaufnahme schon eine höhere Temperatur annehmen und da zweitens das wärmere Gas grössere Spannung besitzt, der Zusammendrückung somit grösseren Widerstand entgegensetzt, weshalb mehr Wärme entwickelt wird. Von gleicher Anfangstemperatur und Pressung ausgehend um gleichen Raumtheil comprimirt, erlangen verschiedene Gase nicht nur ungleiche Temperatur, sondern auch ungleichen Druck. In welcher Weise die atmosphärische Luft von mittlerem Druck ihre Temperatur steigert, wenn sie bei einer Anfangstemperatur von 20° C. comprimirt wird, ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Druck in Atmosphären:	1	2	3	4
Temperatur:	20	85	130	163.

Lässt man ein comprimirtes heisses Gas sich wieder ausdehnen und zwar unter stets vollem Druck, so setzt sich die Wärme in äussere Arbeit um, es findet Abkühlung in demselben Maasse statt wie bei der Zusam-

mendrückung Temperatursteigerung. Wird ein comprimirtes heisses Gas abgekühlt und dann erst expandirt, so erniedrigt sich seine Temperatur unter die anfängliche und es können sehr tiefe Kältegrade erreicht werden. Beispielsweise giebt die Luft von 2, 3, 4 Atmosphären, auf 30° C. abgekühlt, bei der Ausdehnung auf 1 Atmosphäre die Temperaturen 25, 53, 70° C. unter Null. Es wird vorausgesetzt, dass die Luft wie der Dampf in einer Maschine nach aussen arbeitet; strömt sie in einen leeren Raum, so erleidet die Temperatur der ganzen Masse keine Veränderung, indem die bei der anfänglichen Expansion verloren gehende Wärme durch den Anprall der Theile an die Gefässwandung wieder erzeugt wird; schiebt die Luft einen geringeren Druck zurück als ihrer eigenen Spannung entspricht, wenn sie z. B. in einem Gefäss stark verdichtet in die äussere Atmosphäre ausströmt, so ist ihre Abkühlung minder stark als oben angegeben. Auf diesen Grundsätzen beruht die Anwendung der Luft zur Kälteerzeugung und Eisbereitung.

Principiell mit genauer Berücksichtigung der von der Luft durchlaufenen einzelnen Stadien wäre eine Lufteismaschine folgendermaassen einzurichten. In einem besondern Cylinder findet Verdichtung der Luft statt bis zu einem gewissen Druck, dann wird dieselbe unter dem erlangten Druck in den Kühlapparat gepresst; indem sie hier ihren Wärmeüberschuss abgiebt, vermindert sie zugleich immer unter demselben Druck ihr Volum, im Verhältniss von $\frac{273 + t}{273 + T}$. Nunmehr gelangt sie in einen zweiten Cylinder, in welchem die Expansion stattfindet; die Vorgänge folgen hier in umgekehrter Ordnung wie im Compressionscylinder, die Wirkung entspricht genau derjenigen einer Expansionsdampfmaschine. Hier wird also die Luft sehr kalt und beim Rückgang des Kolbens wird sie in den Gefrierer gedrückt, in welchem die Eisbüchsen stehen. Nachdem sie diesen Apparat durchströmt, gelangt sie von Neuem in den Compressionscylinder, um denselben Kreislauf zu wiederholen. Hier entspricht der Expansionscylinder dem Verdunstungsbehälter bei den anderen Maschinen; als Unterschied ist noch hervorzuheben, dass nur eine kleine Menge Luft im Kreislauf sich befindet, während bei den anderen Systemen ein grosser Vorrath des die Kälte vermittelnden Stoffes in der Form von Flüssigkeit vorhanden ist. — Man sieht sofort, dass der Verlauf der Umwandlungen genau der gleiche, nur in umgekehrter Reihenfolge ist, wie bei einer calorischen Maschine, und es lässt sich daher auch die Berechnung der Leistung beider mit Hilfe derselben Formeln durchführen. Der Verfasser hat eine solche Berechnung [1]) ausgeführt; es ergiebt sich daraus, dass wenn die Luft bei einer Anfangstemperatur von 20° C. auf 3 Atmosphären comprimirt und dann auf 30° C. abgekühlt wird, mit 1 Kg Kohlen 5 Kg Eis,

[1]) Bad. Gewerbez. 1869, Beil. Nro.

wenn auf 2 Atmosphären, 6 Kg Eis als theoretische Leistung erhalten wird. Ueberhaupt steht die Leistung im umgekehrten Verhältniss der Verdichtung der Luft resp. der durch dieselbe bewirkten Temperaturdifferenz. Andererseits müssen aber auch die Dimensionen der Cylinder resp. die räumlichen Verhältnisse der Maschine für eine bestimmte Leistung um so grösser werden, je geringer die Verdichtung ist, welche angewendet werden soll; wie sich übrigens sofort bei genauer Betrachtung der Vorgänge ergiebt. Die effective Leistung in der ausgeführten Maschine dürfte vielleicht nur der Hälfte der theoretischen gleich zu setzen sein [1]). Es ergiebt sich daraus, dass die Luftmaschine der Ammoniakmaschine in ihrer Wirkung weit nachsteht. Die Gründe sind die ähnlichen, wie sie bereits bei dem Vergleich der letzteren mit der Aethermaschine hervorgehoben wurden. Uebrigens lässt sich der Nutzeffect der Luftmaschine erheblich steigern, wenn man, worauf wir später nochmals zurückkommen werden, die Luft während der Comprimirung sofort abkühlt, so dass sie sich nicht erhitzen kann; in diesem Fall wird der Aufwand für das Zusammenpressen sehr vermindert. — Als Vorzug der Luftmaschine vor den anderen Systemen ist geltend zu machen, dass keine riechenden oder brennbaren Substanzen zur Verwendung kommen und dass keine ökonomischen Verluste an theurem Material eintreten können.

In der Literatur wird einer Luftmaschine zum ersten Male im Jahre 1863 Erwähnung gethan [2]). Dieselbe wurde im April 1862 in England an A. C. Kirk, Bathgate, patentirt. Sie besteht aus zwei stehenden Cylindern, von denen jeder untere Theil des einen mit dem oberen Theil des anderen durch einen Canal und ein sich darin nach oben öffnendes Ventil verbunden ist. Die Kolben haben Ventile, die sich nach unten öffnen. Die unteren Cylinderdeckel werden durch zuströmendes Wasser kühl gehalten, die oberen geben an Salzwasser Kälte ab. Nach der etwas unklaren Beschreibung erfolgt die Wirkung in der Weise, dass der Kolben des Cylinders *a* beim Niedergang Luft unter sich comprimirt und über sich expandirt; die comprimirte Luft wird in den oberen Theil des Cylinders *b* gedrückt. Beim Aufgang

---

[1]) Bei der geringen Volumwärme der Luft müssen verhältnissmässig grosse Mengen derselben verwendet werden, weshalb die Cylinder und die Reibungswiderstände sehr gross ausfallen. [2]) Pract. Mech. J. 1863, 113; in Dingl. pol. J. CLXX, 241; Wagn. Jahresber. 1863, 568. Uebrigens wurde in England bereits 1852 ein Patent an Nesmond von Bellac (Frankreich) auf eine Luft-Eismaschine ertheilt. Dieselbe comprimirte Luft mittelst einer Handluftpumpe in einem in kaltem Kühlwasser stehenden kesselartigen Gefäss auf 20 Atmosphären. Nach der Abkühlung strömte die Luft von hier in ein zweites Gefäss, worin sich die zu kühlenden Substanzen oder das zu gefrierende Wasser befand und von da in die Luft. Ein Mann sollte in 8 Minuten die Luft in das Compressionsgefäss drücken und per Stunde 6 bis 10 Pfund Eis gewinnen können. Der Apparat wirkt hiernach nur periodisch und auch unökonomisch, wie die ganze Anordnung für bequeme Bedienung viel zu wünschen übrig liess.

des Kolbens *a* geht die expandirte Luft durch das Kolbenventil aus dem oberen in den unteren Cylindertheil; beim jetzt folgenden Niedergang wird diese Luft comprimirt, während der Kolben über sich zuerst verdichtete Luft aus dem unteren Cylindertheil *b* aufnimmt, die dann nach Entleerung des letzteren zu expandiren und sich abzukühlen beginnt. Im Cylinder *b* folgen sich die Vorgänge in ähnlicher Weise. Es wird somit immer dieselbe Menge Luft verwendet, die in einem Kreislauf aus dem einen in den anderen Cylinder geht. Es wird angegeben, dass eine Pferdestärke in 24 Stunden 106 Kg Eis gebe; bei der Aethermaschine habe man 110·5 Kg erhalten. Dies würde einer Leistung von 2 Kg Eis auf 1 Kg Kohle entsprechen. In der Paraffinfabrik von Young in Bathgate befand sich damals eine Maschine, welche in 24 Stunden 2 Tonnen (2032 Kg) Eis lieferte. Die Nutzleistung ist etwas gering, die Kühlflächen an den Cylindern sind ohne Zweifel nicht hinreichend gross, um Wärme und Kälte rasch und vollständig aufzunehmen; es liesse sich überhaupt noch eine Reihe anderer theoretischer Bedenken gegen die im Uebrigen constructiv einfache Anordnung geltend machen. Im Jahre 1864 hört man nochmals von dieser Maschine, es wird angegeben, dass sie in der Paraffinfabrik von Young arbeite und mit einem Aufwand von 1 Tonne Kohle (zu 4 Shilling) 1 Tonne Eis fertige; auch hier wird hervorgehoben, dass der Effect dem der Aethermaschine gleichkomme [1]). Dies würde nun noch eine viel geringere Leistung sein.

Im Jahre 1869 ist die Zeichnung und Beschreibung einer von Fr. Windhausen [2]) in Braunschweig construirten Eismaschine bekannt geworden. Diese besitzt nur einen Cylinder mit einem Kolben von dem Durchmesser der Hubhöhe. Auf der einen Seite des Kolbens findet Compression, auf der anderen Expansion statt. Die comprimirte Luft wird durch einen Kühler mit grosser Oberfläche geleitet, der zugleich als Reservoir der verdichteten Luft dient. Während auf der einen Seite des Kolbens die Luft comprimirt wird, findet auf der anderen Seite Expansion statt. Beim Rückgang des Kolbens wird die kalte Luft in den Eiskasten getrieben und aus demselben zugleich auf der anderen Kolbenseite die ihrer Kälte beraubte Luft angesogen. Diejenige Hälfte des langen Cylinders, in welcher die Compression stattfindet, ist von Kühlwasser umgeben, die andere Hälfte mit einem schlechten Wärmeleiter belegt. Durch den breiten Kolben wird bewirkt, dass ein Temperaturausgleich innerhalb des Cylinders selbst nicht eintreten kann. Hier bedarf es einer besonderen äusseren Steuerung für die Zulassung und Absperrung der in die Expansionsabtheilung eintretenden Luft. Soll die Luft nicht für Eisbereitung, sondern zum Kühlen von Räumen verwendet werden, so wird die expandirte kalte Luft unmittelbar in dieselben geblasen und äussere frische

[1]) Mech. Mag. 1864, 245. Dingl. pol. J. CLXXIV, 399. [2]) Windhausen, Mech. Mag. 1869, 387. Dingl. pol. J. CXCV, 115; Wagn. Jahresber. 1870, 542.

Luft in die Compressionsabtheilung vom Kolben angesogen. Ueber die Nutzleistung der Maschine ist nichts bekannt geworden.

Im Sommer 1871 sah der Verfasser in Berlin eine von Windhausen neu ausgeführte und versuchsweise aufgestellte (für New-Orleans bestimmte) mächtige Luftmaschine anderer Construction, mit besonderem Compressions- und Expansionscylinder, genau nach dem Schema, welches wir als das principiell richtigste unserer anfänglichen Untersuchung zu Grunde gelegt haben; dieselbe lieferte Luft von — 40° C., welche mit reichlichen Schneeflocken erfüllt war. Da der Compressionscylinder stets frische Luft schöpfte, so fand in dem Kühler eine Ausscheidung von hygroskopischem Wasser statt, welches in dem verkleinerten Raum nicht mehr vollkommen dampfförmig bleiben konnte. Die Luft zog, mit Wasser gesättigt, daher in den Expansionscylinder und bei der durch die Ausdehnung bewirkten Kälte musste nothwendig der grössere Theil des noch vorhandenen Dampfes als Schnee ausgeschieden werden. Dieser Umstand wirkt sehr störend auf den Gang der Maschine, da die Kolbenreibung sich durch den Schnee beträchtlich vermehrt und sich die Abzugscanäle durch denselben leicht verstopfen; auch wirkt die frei werdende latente Wärme der Temperaturerniedrigung etwas entgegen, wenn schon die Summe der negativen Wärmeeinheiten dadurch nicht vermindert werden kann. Als Kolbenschmiere wird sehr zweckmässig Glycerin verwendet. Ueber Messversuche mit dieser Maschine zur Constatirung ihres Wirkungsgrades konnte Verfasser nichts in Erfahrung bringen. — Seit Anfang des Jahres 1873 fertigen Nehrlich & Co. in Frankfurt a. M. die Windhausen'sche Maschine mit zwei Cylindern in einer einzigen bedeutenden Grösse an, wohl mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Bierbrauerei. Dieselbe bedarf einer Dampfmaschine von 40 Pferden und producirt garantiemässig per Stunde 2500 cbm Luft von einer Temperatur von 30 bis 50° C. unter Null. Nimmt man an, dass sich diese Temperatur auf Anfangstemperaturen zwischen + 30° und + 10° C. bezögen, so betrüge die Gesammttemperaturerniedrigung der Luft 60° C., woraus sich die Menge der producirten negativen Wärmeeinheiten 50 000 berechnet, entsprechend einem Quantum von höchstens 400 Kg Eis. (Im Falle die Production des letzteren ins Auge gefasst würde, wäre dasselbe Luftquantum im Kreislauf zu verwenden.) Eine 40pferdige Dampfmaschine consumirt per Stunde 80 Kg Kohlen, somit würde 1 Kg Kohlen 5 Kg Eis liefern, was als ungemein günstig anzusehen wäre. — Eine derartige Luftmaschine einschliesslich Motor kostete im Jahre 1873: 66 000 Rmk.

L. Mignot[1]) in Paris construirte 1870 gleichfalls eine Luft-

[1]) L. Mignot, Mech. Mag. Dec. 1870, 404. Dingl. pol. J. CXCIX, 362; Wagn. Jahresber. 1871, 696.

maschine mit besonderem Compressions- und Expansionscylinder. Dieselbe unterscheidet sich von der Windhausen'schen Maschine darin, dass sie mittelst einer kleinen Pumpe Wasser in den Compressionscylinder einspritzt, und dass die Luft im Kühler (Condensator) über offenes Wasser streicht. Diese Anordnung ist ohne Zweifel vortheilhaft. Die Arbeit zum Comprimiren wird sehr vermindert, wenn die Temperatur der Luft niedrig gehalten wird. Das Wasser kann an sich in der Luft nicht schädlich wirken, da die comprimirte gekühlte Luft ja ohnedies mit Wasser gesättigt ist. Es lässt sich sonach erwarten, dass die Zusammendrückung der Luft mit geringerem Aufwand und ihre vollständige Abkühlung mit einem kleineren Condensator gelingt. Weiteres über diese Maschine hat man bis jetzt nicht vernommen. Die neueren Windhausen'schen Maschinen sind übrigens auch mit Einspritzung versehen.

Die Luftmaschinen scheinen nach den seitherigen Erfahrungen sich mehr für die unmittelbare Verwendung der kalten Luft, als für Concentrirung und Aufspeicherung von Kälte in der Form von Eis zu eignen; hierin stehen sie an Leistungsfähigkeit den Ammoniakmaschinen zu sehr nach. Namentlich dürften sie den Bierbrauereien zur Abkühlung der Keller nützliche Dienste leisten. Motoren finden sich in den grösseren derartigen Etablissements immer vor, und lassen sich die Luftpumpen leicht damit in Verbindung bringen. Das Einblasen kalter Luft in die Keller bringt ausserdem noch den besonderen Nutzen, dass die Keller durch die während der Comprimirung und Ausdehnung ihrer Feuchtigkeit grossentheils beraubte Luft sehr trocken gehalten werden und keinen Schimmel ansetzen können. Die Kühlung mit Eis hält die Keller immer mit Feuchtigkeit gesättigt und die Luft stagnirend. Die ganze Arbeit kann in den Brauereien auch mit einem verhältnissmässig geringen Aufwand ausgeführt werden, da man daselbst viel Wärme, namentlich heisses Wasser bedarf, und sowohl der abgehende Dampf wie das durch Kühlung der comprimirten Luft erhaltene warme Wasser nützlich verwendet werden kann. Eine von Nehrlich & Co. in die Hildebrand'sche Brauerei in Pfungstadt bei Darmstadt gelieferte Luftmaschine hat seit einem Jahre sehr befriedigende Resultate gegeben. — Weiterhin scheint für Ventilationszwecke, um mit der Kühlung zugleich Lufterneuerung zu verbinden, z B. in Spitälern, in Versammlungsräumen, auf Dampfschiffen, das Princip der Luftmaschine besonders geeignet; natürlich würde man sich hier mit geringer Expansion und geringem Kältegrad begnügen, und würden demgemäss die Betriebskosten verhältnissmässig gering erscheinen. Wir dürfen der weiteren Entwickelung dieses Gegenstandes mit Spannung entgegensehen.

Wir haben noch einer grösseren theoretischen Untersuchung Er-

wähnung zu thun, die Linde[1]) über „die Wärmeentziehung bei niedrigen Temperaturen durch mechanische Mittel" veröffentlicht hat. Das Hauptergebniss, zu welchem derselbe rechnungsmässig gelangt ist (das übrigens die aufmerksame physikalische Betrachtung der Umwandlungen schon lehrt), besteht darin, dass für eine ökonomische Leistung der Eismaschine die Temperatur des vermittelnden Körpers während der Expansion nicht niedriger und während der Compression nicht höher als absolut nothwendig gehalten werden dürfe. Diese Bedingung ist seither von den Technikern vielfach nicht erkannt und gewürdigt worden. Während häufig zur Darlegung der Vortrefflichkeit einer Eismaschine gerühmt wird, sie arbeite mit so und so niedrigen Temperaturen, sollte gerade das Umgekehrte geschehen, es müsste nachgewiesen werden, dass sie Eis erzeuge, ohne dass der Process sehr weit unter den Gefrierpunkt des Wassers greife. Denn jene Anpreisung ist nichts Anderes als der sichere Nachweis dafür, dass die Maschine viel unnöthige Arbeit consumirt. Allerdings können dadurch ihre Dimensionen kleiner und die Anschaffungskosten geringer ausfallen, allein dieser Vortheil wird im Allgemeinen gegen den Nachtheil vermehrter Betriebskosten verschwinden. Linde weist durch die Rechnung nach, dass bei einer theoretisch vollkommenen Maschine, die Eis von — 3° aus Wasser von + 10° C. fertigt, 1 Kg Kohlen zur Erzeugung von 100 Kg Eis genügen müsse. — Linde knüpft an seine theoretische Untersuchung noch eine Kritik der bis jetzt ausgeführten Eismaschinen. Alle Constructeure solcher Maschinen sollten sich mit den hier entwickelten Grundsätzen genau vertraut machen, die sie von dem Beschreiten falscher Bahnen zurückhalten würden.

Theoretische Speculationen über Luftmaschinen hat auch 1873 J. Armengaud[2]) der französischen Akademie vorgelegt; dieselben enthalten keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. Armengaud betont namentlich die Wichtigkeit, die Luft während der Compression durch Wasser zu kühlen. Die Schwierigkeit dieses durch im Augenblick der Compression eingespritztes Wasser zu besorgen, überwand er dadurch, dass er in die eingesogene Luftmasse mittelst des Giffard'schen Injectors Wasser einführte (wahrscheinlich als Staubregen). Nach seinen Erfahrungen ist es am vortheilhaftesten, mit einem Expansionsgrad = 2 zu arbeiten, und in diesem Falle ist die Arbeit für die erzeugte Kälte nur halb so gross, wenn die Abkühlung während der Comprimirung, als wenn sie nach der Comprimirung vor sich geht.

Beschaffenheit des künstlichen Eises. Das bei einer sehr niedrigen Temperatur rasch gefertigte Eis ist ganz undurchsichtig

[1]) Linde, Bayer. Industr.- u. Gewerbebl. Juli, Nov. u. Dec. 1870.
[2]) Armengaud, Compt. rend. LXXVI, 626; Dingl. pol. J. CCVIII, 174.

milchig weiss. Aus diesem gegenüber dem glasartig durchsichtigen Natureis so verschiedenen Aussehen hat man die sonderbarsten Schlüsse gezogen über dessen Verhalten; bald sollte es grössere, bald geringere Dauer besitzen, bald mehr, bald weniger kühlen wie das Natureis. Die Wahrheit ist, dass sich das Kunsteis von dem Natureis in keiner Hinsicht unterscheidet, als durch sein Aussehen. Kommt dasselbe frisch aus der Maschine, so ist es allerdings kälter wie ein Stück Eis aus dem Eiskeller, und schmilzt aus diesem Grunde etwas langsamer an der Luft. Gleich grosse Stücke Natureis und Maschineneis von gleich niedriger Temperatur schmelzen aber unter ähnlichen äusseren Bedingungen gleich langsam oder rasch, und bewirken gleiche Abkühlung.

Noch einige seltsame Vorschläge der Temperaturerniedrigung müssen schliesslich erwähnt werden. J. B. Toselli in Paris lässt ein spiralförmig gewundenes Rohr in einem Gefäss mit Wasser rotiren, aus dem es zugleich jedesmal eine gewisse Menge schöpft und in ein daneben befindliches Gefäss überträgt, von wo es in einem Schlangenrohr in das erste Gefäss wieder zurückläuft. Bei der Drehung benetzt sich die Spirale an der ganzen Oberfläche; ein Ventilator bläst Luft auf dieselbe, verdunstet das anhängende Wasser und erniedrigt dadurch die Temperatur des Rohrs und des darin befindlichen Wassers. Je nach der Witterung soll eine Abkühlung von 2·7° bis 18·3° C. erfolgen. In dem zweiten Gefäss, welches von dem kalten Wasser in einem Schlangenrohr durchlaufen wird, befindet sich die zu kühlende Flüssigkeit, z. B. Bierwürze, künstliches Mineralwasser [1]). Der Erfolg hierbei kann nur ein geringer sein, da er ganz von der Temperatur und dem nie fehlenden Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängt. Die Nasskälte eines am Versuchsorte aufgestellten Psychrometers bestimmt denselben mit ziemlicher Genauigkeit im Voraus.

Ballo [2]) in Pest will Kälte dadurch erzeugen, dass er Luft mittelst Babo's Mostpeitsche (d. h. sehr fein vertheilt) durch Schwefelkohlenstoff treibt. Nur bietet ihm vorerst die Condensation resp. Wiedergewinnung der Substanz Schwierigkeit. Daran muss nun in Wirklichkeit das ganze Project auch scheitern. Eine Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs auf anderem Wege, als durch Verdichtung und Abkühlung der damit gesättigten Luft, in Ermangelung geeigneter Lösungsmittel, ist unmöglich, und würde dies besondere Schwierigkeiten machen und grosse Arbeitskraft erfordern; man gelangte dann auf das Princip der Luftmaschine. Das Problem in dieser Richtung ist praktisch ganz unlösbar.

[1]) Toselli, Mech. Mag. 1872, 433; Dingl. pol. J. CCV, 28. [2]) Ballo, Dingl. pol. J. CCXI, 345.

Aufbewahrung des Eises.

Zur Vervollständigung unseres Berichtes über die Principien der künstlichen Kälteerzeugung und die bis jetzt ausgeführten Apparate erübrigt es noch einige Worte anzuschliessen über die Vorkehrungen, die Kälte in der concentrirten Form des Eises zu conserviren. Es ist dies eine Frage von allergrösster praktischer Bedeutung. Die Eismaschinen, so sehr sie eventuell noch vervollkommnet werden mögen, um ihren Nutzeffect zu erhöhen, werden in den nördlichen Theilen unseres gemässigten Klimas, die sich in der Regel eines mässig kalten Winters mit Frost erfreuen, voraussichtlich doch nie eine hinreichende Verbreitung erlangen können, um den Verbrauch auch nur annähernd zu decken; sie werden immer nur als sehr schätzenswerthe Ersatzmittel dienen, um sich von den Launen der Jahreszeit ganz unabhängig zu machen. Selbst in südlichen Gegenden, wo die Eismaschine das einzige Mittel sein würde, um Eis zu erhalten, müsste dieselbe auf Vorrath arbeiten und Lagerhäuser haben, da der Consum mit der Production nicht Hand in Hand geht, sondern von der Witterung abhängt. Von den Quantitäten Eis, welche manche Gewerbe zu ihrem Betriebe erheischen, welche das Hauswesen consumirt an solchen Orten, wo die Verwendung desselben bereits zum Bedürfniss ausgebildet ist, hat man im Allgemeinen kaum einen Begriff. Im Jahre 1866 betrug die Menge des in New-York und der Umgebung der Stadt verbrauchten Eises 250 000 Tonnen (254 015 metr. Tonnen; 5 Ctr. auf den Kopf); eingelagert waren jedoch 543 000 Tonnen (551 721 metr. Tonnen); das in dem Geschäfte thätige Capital betrug 2 160 000 Dollars. Der Detailpreis war für 5 bis 12 Kg 4 Pfennige pr. Kg, für 1 bis 10 Ctr. nur 2 Pfennige, oder 1 Mark pr. Ctr. In Berlin hatte im Jahre 1871 eine Gesellschaft, die Norddeutschen Eiswerke, 600 000 Ctr. Eis eingelagert, dasselbe wird in Wagen den Abonnenten zugefahren zu 77 Pfennigen per Centner. Welche Mengen von Eis in der Bierbrauerei consumirt werden, davon geben nachfolgende Daten Kenntniss, welche dem Verfasser im Jahre 1869 auf eine Anfrage von der Dreher'schen Brauerei in Klein-Schwechat bei Wien mitgetheilt wurden. Die Fabrik braute vom 1. Januar 1867 bis 1. Januar 1868: 483 150 Wiener Eimer (273 463 Hl) Bier und lagerte ein 515 600 Ctr. (28 874 219 Kg) Eis; im darauf folgenden Jahr steigerten sich diese Zahlen auf 492 499 Eimer (278 754 Hl) Bier und 563 058 Ctr. (31 531 924 Kg) Eis. Im Allgemeinen wird also 1 Ctr. Eis pr. Eimer (56·6 l) verbraucht. Bei einer lang anhaltenden Kälte von zwei Monaten kann dieses Quantum mit einem Aufwand von 7 Kr. öst. (14 Pf.) pr. Ctr. zugeführt werden, bei kurzer Dauer der Kälte steigt derselbe auf 10 bis 12 Kr., wozu noch 1 Kr. für das Einwerfen in die

Gruben kommt. In milden Wintern wird das Eis zum Theil aus Steiermark beschafft; da die Kälte im Jahre 1869 spät einfiel, so wurden dorther 26 000 Ctr. (1 456 031 Kg) Eis bezogen, im Wagen von 200 Zollcentner bis zur Brauerei zu 115 fl.

In den Brauereien wird das Eis noch allgemein in gemauerten Gruben eingelagert, die sich neben den Lagerkellern befinden und diese kalt halten. Bei Dreher in Schwechat haben die Lagerkeller eine Grösse von 113 Cubikklafter (771·05 cbm) zum Einlagern von 3600 bis 3800 Eimern (2038 bis 2151 Hl) Bier, die daneben befindliche Eisgrube hat 65 Cubikklafter (413·52 cbm) mit einem Fassungsraum von 6510 Ctr. (368 466 Kg). Die Eisgruben sind mit dem Mangel beahftet, dass sie bei kostspieliger Ausführung gleichwohl unsicher wirken. Kommt das Grundwasser auf die Sohle, so ist das Eis einem raschen Schmelzen unterworfen. Wo man das Eis für den Verkauf in grossen Quantitäten einlagern will, führt man deshalb nach dem Beispiel der Amerikaner besser oberirdische Eishäuser aus, die im Wesentlichen aus Doppelwänden von Holz im Abstand von mindestens 0·3 m bestehen, der Zwischenraum mit einem schlechten Wärmeleiter, wie Sägemehl, Spreu, lockerer Torf u. s. w. im trocknen Zustand ausgefüllt. So hatten die Norddeutschen Eiswerke in Berlin im Jahre 1871 ein Eishaus von 180 m Länge, 24 m Breite und 10 m Höhe für das Einlagern von 600 000 Centner Eis. Solche Eishäuser sind billiger wie die unterirdischen Gruben, leichter zu bedienen, und conserviren das Eis besser, sofern die Schicht des schlechten Wärmeleiters in der Umfassungswand dick genug ist. Der Verfasser [1]) hat sich in einem längeren Artikel näher über diesen Gegenstand verbreitet. Jedes Jahr kann man in den Blättern von anempfohlenen Mitteln zum Conserviren des Eises lesen; keins derselben vermag irgend etwas principiell Neues zu bieten; sie kommen alle darauf hinaus, einen Haufen Eis womöglich zusammenfrieren zu lassen und dann mit einem schlechten Wärmeleiter, wie Stroh, Moos u. s. w., zu umhüllen. Das ist im Süden von Deutschland nur ein ungenügendes Mittel, hoch im Norden, besonders in Russland mag es ausreichen; auch geht die Umhüllung bald zu Grunde. Ein billiges und wirksames Eishaus im Kleinen kann bei uns nicht anders gebaut werden, als indem man zwei cubische Kasten herstellt, der innere nicht weniger als von zwei Meter Seite, der äussere mindestens ein halb Meter davon abstehend, und zwar nach allen sechs Richtungen. Der Zwischenraum darf durchaus nicht hohl gelassen werden, sondern ist mit Spreu, Häcksel, auch trockner Lohe u. s. w. dicht auszufüllen; eine einzige Thür von derselben Wanddicke vermittelt den Zugang. Der Rechnung nach schmilzt in einem solchen gut ausgeführten Hause während eines Jahres das Eis in kaum 15 cm Dicke

[1]) Bad. Gewerbez. 1870/71, IV, Nro. 5 u. 6.

von der Wandfläche ab. Den Raum zwischen den Doppelwänden in mehrere Abtheilungen zu trennen, die abwechselnd leer bleiben und mit einem schlechten Wärmeleiter gefüllt werden, wie zuweilen empfohlen wird, ist durchaus irrationell, kostspieliger und weniger wirksam wie eine durchaus gefüllte breite Abtheilung, da Luft, wenn auch an sich der schlechteste Wärmeleiter, doch sobald sie sich in einem Raume frei bewegen kann, in Folge der Temperaturdifferenz die Wärme von einer wärmeren auf eine kältere Wandfläche ziemlich rasch überträgt. — Es wird zuweilen empfohlen und auch praktisch versucht, eine schlechte Eisgrube dadurch zu verbessern, dass man einige Säcke Salz auf das Eis wirft. Verfasser hat nachgewiesen [1]), dass dies ein sehr irrationelles Verfahren ist, indem es, wenn sich auch für das Gefühl der Eindruck der Kälte steigert, doch nur ausser dem Salzverbrauch auch noch einen besonderen Aufwand an Eis verursacht, da in Folge der eintretenden grösseren Temperaturdifferenz der Zufluss von Wärme in die Grube beschleunigt wird.

Die Aufbewahrung des Eises ist nun nicht nur im Grossen von Wichtigkeit, um dasselbe, nachdem es die kalte Jahreszeit geliefert, in der warmen dem Consum übergeben zu können, sondern auch im Kleinen, im Haushalt, um mit demselben die gewünschten Wirkungen zu erzielen. Die Speisen sollen kalt gestellt und damit vor dem Verderben geschützt, das Eis soll auch direct zum Kühlen benutzt werden. Man wendet zu dem Zwecke geschlossene Kasten an, die man Eisschränke nennt, oder Eiskisten, wenn sie allein zur Aufnahme des Eises dienen sollen. Die Theorie derselben ist von dem Verfasser [2]) eingehend entwickelt worden. Die Eisschränke stellen einen Schrank mit doppelter Wandung dar, Zwischenraum mit Spreu oder Häcksel ausgefüllt, das Innere mit Zinkblech sorgfältig ausgefüttert. Häufig ist der Abstand der Doppelwände viel zu gering. Nach den Erfahrungen des Verfassers sollte man nicht unter 10 cm ganze Breite der Doppelwand herabgehen, wenn man das Eis vor raschem Schmelzen schützen und eine möglichst niedrige Temperatur (4° C.) im Innern des Schrankes halten will. Auch ist es zweckmässiger, statt wie in der Regel in einer seitlichen Abtheilung bis zum Boden, das Eis in das ganze obere Drittel des Behälters einzulegen, so dass die unteren zwei Drittel für die Speisen u. s. w. bleiben; man richtet dann die ganze Deckelplatte zum Oeffnen ein. In diesem Falle kann man das Eis stets leicht in Stücken herausnehmen und wird der ganze untere Raum gleichmässig kalt erhalten, während bei seitlicher Füllung, wenn das Eis bereits niedergeschmolzen ist, nur der untere Theil des Kastens bis zur Höhe des Eises stark gekühlt wird.

---

[1]) Bad. Gewerbez. 1868, 74. [2]) Bad. Gewerbez. 1868, 65 und 1869, 11 u. 16.

Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Von Dr. Ernst Mylius in Ludwigshafen.

Die Anwendung, welche die chemische Industrie von den drei einander nahe stehenden Halogenen Chlor, Brom, Jod macht, wird ganz durch die Energie bedingt, mit welcher dieselben sich mit den elektropositiven Elementen, zumal dem Wasserstoff, verbinden. In dieser Hinsicht steht das Chlor unter den dreien oben an. Die umfassendste Anwendung des freien Chlors ist daher auch die als bleichendes und desinficirendes Mittel. Seine Wirksamkeit gründet sich hier im Wesentlichen auf seine ausgezeichnete Verwandtschaft zum Wasserstoff, welche unter Umständen selbst grösser als die des Sauerstoffs ist. Die grössere Verwandtschaftsenergie, welche das Chlor vor dem Brom und Jod voraus hat, lässt es auch ein bequemes Mittel erscheinen, die beiden letzteren Halogene zu gewinnen. In der That beruht die Darstellung von freiem Brom und Jod im Wesen auf der Zersetzbarkeit ihrer Wasserstoffverbindungen durch Chlor. Eine weitere chemische Eigenschaft des Chlors ist die, mit den meisten Metallen lösliche Verbindungen zu bilden. Dies Verhalten kann um so leichter ausgebeutet werden, als die Chlorwasserstoffsäure, welche man als industrielles Nebenproduct betrachten kann, ein sehr billiges Mittel abgiebt, lösliche Chloride fast sämmtlicher Metalle darzustellen. Auch freies Chlor wird als lösendes Agens, z. B. zur Reinigung und Gewinnung edler Metalle, mit Ausnahme des Silbers benutzt.

Brom und Jod sind dem Chemiker weniger durch bedeutende chemische Anziehung werthvoll, als gerade durch die geringe Kraft, mit welcher sie in den Verbindungen mit elektropositiven Elementen ihren Platz zu behaupten vermögen. Kommt schon, wie erwähnt, ihre schwächere Verwandschaftsenergie bei ihrer Darstellung in Betracht, so ist auch ihre Verwendung grösstentheils dadurch bedingt. Die Photographie besonders ist auf der Unbeständigkeit des Bromids, Jodids (und Chlorids) des Silbers basirt; wissenschaftliche Chemie und Farbenindustrie benutzen sie in ausgedehntem Maasse wegen der Leichtigkeit, mit welcher Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe und Metalle Wechsel-

zersetzungen eingehen. Jod und Brom können hier nur in seltenen Fällen durch andere billigere Agentien ersetzt werden.

Für die Verwendung von Brom und Jod fällt noch die den Chemiker weniger berührende Eigenschaft derselben ins Gewicht, gleich vielen der selteneren Elemente, störend auf den gesunden thierischen Organismus zu wirken. Der Arzt bedient sich ihrer daher, zumeist in Form ihrer Verbindungen mit den Alkalimetallen, als werthvoller Arzneimittel.

Das Fluor nimmt, wie in der wissenschaftlichen Chemie, so auch in der technischen, eine von derjenigen der übrigen Halogene etwas gesonderte Stellung ein. Mit so bedeutenden chemischen Anziehungen begabt, dass es im freien Zustande kaum bekannt ist, kann diese gewaltige Energie in ihrer Allgemeinheit nicht zur Verwerthung gelangen. Man bedient sich vielmehr einzig seiner Vorliebe für das Silicium, indem man den Fluorwasserstoff als Zersetzungsmittel für Silicate (Aetzen von Glas u. s. w.) benutzt.

Chlor und seine Verbindungen.

Salzsäure. Als Ausgangspunkt für die gesammte Production des freien Chlors und dessen Verbindungen dient noch immer die Salzsäure, welche in grösster Menge als Nebenproduct der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren auftritt. Die Quantitäten von Chlorwasserstoff, welche in diesem Process in Freiheit gesetzt werden, sind so enorm, dass, würden sie vollständig in die transportable Salzsäureflüssigkeit übergeführt, die Production den Bedarf, trotz der Steigerung desselben in der Neuzeit, weit überwiegen würde. Man hatte sich daher, zumal in England, wenig Mühe gegeben, das saure Gas vollkommen zu condensiren, so dass ungeheure Mengen davon in die Atmosphäre entwichen, um nachher, gelöst in dem Wasser, welches sie in der Luft vorfanden, in der Umgebung der Fabriken niederzufallen und mancherlei Verheerungen anzurichten, welche wohlberechtigte Klagen der Besitzer benachbarter Grundstücke hervorriefen. Dadurch machte sich für England ein Gesetz nothwendig, bekannt unter dem Namen der Alkaliacte, welchem zufolge nicht mehr als 5 p.C. der producirten Salzsäure in die Luft entweichen dürfen. In Folge dessen sahen sich die Sodafabrikanten gezwungen, der Condensation ihrer Salzsäure eine vermehrte Aufmerksamkeit zu widmen. Doch nicht allein in England hat man die zur Salzsäurecondensation dienenden Apparate vervollkommnet, sondern auch in Deutschland und Frankreich war man mit Eifer auf Verbesserungen bedacht. Veranlassung dazu gab einerseits der allgemach steigende Consum der Säure, wodurch dieselbe einen höheren Werth erhielt, andererseits suchte man den Klagen der Umwohner zuvorzukommen, um nicht zu einem ähnlichen Gesetze

wie in England Veranlassung zu geben, dessen Befolgung für den Fabrikanten mit namhaften Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Noch mehr als es jetzt geschieht, wird man sich im Verlauf einiger Jahre bemühen müssen, die aus dem Leblanc'schen Processe stammende Salzsäure möglichst zu condensiren, wenn, wie voraussichtlich ist, das Verfahren Soda mit Hilfe von kohlensaurem Ammoniak darzustellen, eine weitere Verbreitung findet.

Während man sich früher begnügte, zur Verdichtung der Salzsäure sich einfach der bekannten *Bombonnes* zu bedienen, in welchen namentlich die aus der Schale entweichenden Gase absorbirt wurden, hat man in den letzten Jahrzehnden das Princip der Cokethürme allgemein angenommen, welches gestattet, auch das mehr verdünnte aus dem Calcinirraum kommende salzsaure Gas aufzufangen. Noch mehr wird dies dadurch erleichtert, dass man jetzt fast überall statt der früher gebräuchlichen Flammöfen, Muffelöfen zum Calciniren anwendet.

Die Bedingungen, welche eingehalten werden müssen, um eine möglichst vollständige Condensation der Salzsäure zu erreichen, sind, indem wir den erschöpfenden Darstellungen von E. Kopp [1]), G. Lunge [2]) und A. Smith [3]) folgen, hinreichende Abkühlung der Gase, bevor dieselben in die Absorptionsapparate gelangen, eine ausreichende Wassermenge, eine möglichst grosse Berührungsfläche zwischen Wasser und Gas und möglichste Einfachheit des Condensationsapparates.

Die Abkühlung der Gase, zumal der aus dem Calcinirraum stammenden, welche ziemlich hoch erhitzt sind, wird am bequemsten durch Luftkühlung erreicht. Zwar wendet man in Deutschland und Frankreich in einigen Fabriken auch Wasserkühlung an, allein die mit derselben verbundenen Schwierigkeiten lassen sich nur in kleinen Fabriken einigermaassen mit Erfolg bewältigen. Für grössere Anlagen empfiehlt sich allein die Luftkühlung, welche in der That in England allgemein verbreitet ist. Die Abkühlung wird zur absoluten Nothwendigkeit da, wo bei Anwendung von Flammöfen zum Calciniren die Gase direct in den Cokethurm gelangen sollen, da sie in diesem Falle eine so bedeutende Hitze besitzen, dass der Coke in Brand gerathen könnte, ein Fall, der sich in der That ereignet hat.

Als Vorrichtungen zum Abkühlen der Gase wendet man in den englischen Fabriken vorzüglich Röhrenleitungen an, welche entweder gerade fortlaufend mit geringer Neigung oder wenn man auf Raumersparniss angewiesen ist, U-förmig auf- und absteigend angelegt werden. Die Leitungen werden meist aus Thonröhren construirt, welche 0·4 bis 0·6 m lichte Weite besitzen und durch Muffen in einander greifen. Die Fugen dichtet man durch Einstemmen von Kitt aus Chamotte-

---

1) E. Kopp, Monit. scientif. 1866, 611. 2) G. Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 322. 3) Vergl. den weiter unten folgenden Aufsatz: Ueber die Condensation der sauren Dämpfe chemischer Fabriken von Dr. Angus Smith.

thon und Steinkohlentheer. Wenn irgend möglich führt man diesen Röhrenstrang mit einem Fall von 0·05 auf 1 m 35 bis 70 m weit in die Condensatoren für möglichst starke Säure, welche entweder Bombonnes oder, in vielen Fällen zweckmässiger, Steintröge sein können. Die letzteren haben vor dem Bombonnes den grossen Vorzug, dass die vielen Kniee der Verbindungsröhren, welche die Bewegung der Gase erschweren, leichter vermieden werden können. Sie werden am zweckmässigsten aus Sandsteinplatten construirt, die ineinandergefalzt sind und dann durch Bolzen zusammengehalten werden, welche durch die überstehenden Enden der Seitenplatten gehen. Oder die Platten werden mit im Winkel von 45° abgeschrägten Kanten zusammengepasst, mittelst zwischengelegter Kautschukstränge gedichtet und durch eine ziemlich kostspielige Eisenconstruction verankert. Lunge empfiehlt entschieden die ersterwähnte Construction. In Deutschland werden auch, namentlich in der Nähe von Sandsteinbrüchen, Tröge aus einem Stücke angewendet. Dieselben sind jedoch, wenn es sich um bedeutende Dimension handelt, sehr theuer und wenn einmal zersprungen, kaum mehr auszubessern. Der in Deutschland zur Anwendung kommende Sandstein bedarf übrigens, nachdem die Stücke bearbeitet worden sind, einer Imprägnirung mit Steinkohlentheer, da er sonst der Salzsäure zu wenig Widerstand leisten würde. Nur bei sehr harten Sandsteinen, z. B. dem Kohlensandstein, welcher bei Herdecke und Wetter in Westfalen (Hasenclever) gebrochen wird, ist diese Operation unnöthig. Auch viele englische Sandsteine besitzen hinreichende Härte, um der Salzsäure ohne jede Vorbereitung Widerstand leisten zu können. (Vergl. auch den Aufsatz über Brom S. 133.)

In den beschriebenen Steintrögen wird ein grosser Theil der Salzsäure condensirt. Die nicht condensirten Gase treten unten in einen Cokethurm, welcher in zwei Abtheilungen getheilt ist, steigen in der einen auf-, ausserhalb des Thurmes in einem Rohr abwärts, in der zweiten Abtheilung des Thurmes wieder aufwärts, um schliesslich nach dem Austritt aus der zweiten Abtheilung des Thurmes durch ein abwärts gehendes Thonrohr in den Schornstein geleitet zu werden. Das Abzugsrohr ist mit einem Schieber versehen, um den Zug regeln zu können. Die zweite Abtheilung des Thurmes dient vorzüglich dazu, die durchstreichenden Gase von der Salzsäure vollständig zu befreien. Bei der erwähnten Anordnung durchstreicht das Gas beide Thurmabtheilungen dem niederrieselnden Wasser entgegen. Man könnte auch die beiden aussen herabführenden Thonröhren sparen, wenn man beide Thürme oben verbände und im zweiten Thurme das Gas in gleicher Richtung mit dem Wasser strömen liesse. Dadurch würde jedoch in dem zweiten Thurme eine bedeutend schwächere Condensation erreicht werden und man wäre genöthigt, grössere Quantitäten von Wasser niederfliessen zu lassen. Bei Anwendung von zwei Muffelöfen mit einer Wochenproduction von zusammen 8000 Kg wasserfreiem Glaubersalz

reichen bei dem erwähnten Condensationssystem 15 m Höhe und 2·3 m im Quadrat lichte Weite des ersten Thurmes hin, um eine hinreichend starke Säure zu gewinnen. Jedenfalls ist die Condensation so vollständig, dass man in dem zweiten Thurme (dem Waschthurme), dessen lichte Weite etwas geringer sein kann, nur eine Säure von höchstens 1° B. erhält, welche man in jeden Canal weglaufen lassen kann, wenn man nicht vorzieht, sie in dem zweiten (dem Condensationsthurme) niedergehen zu lassen. Die aus dem ersten Thurme kommende Säure kann man in dem ersten Troge, in welchem sich die meiste mitgerissene Schwefelsäure condensirt, weiter anreichern, um sie in der Chlorkalkfabrikation zu verwerthen.

Besondere Aufmerksamkeit muss den Thürmen bei ihrer Anlage gewidmet werden. Zu ihrer Füllung dienen entweder Ziegel oder Coke, welch letzterer sich durch eine grössere Oberfläche, grössere Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure und ein geringeres Gewicht empfehlen, oder endlich beide, in welchem Falle die Ziegel den unteren, der Coke den oberen Raum einnehmen. Um das Wasser über die Füllung des Thurmes gleichmässig zu verbreiten, bedient man sich entweder der Schaukeltröge oder eines Segner'schen Wasserrades. Der Coke darf weder zu dicht noch zu locker geschichtet werden, da im ersten Falle grosse Schwerfälligkeit in der Bewegung des Gases, im zweiten Nachstürzen einzelner Partien die Folge sein würde. In beiden Fällen sucht das Gas die leichter zugänglichen Stellen auf und ein grosser Theil der Cokemasse tritt ausser Thätigkeit. Es kommt auch vor, dass die Thürme aus dem Loth weichen. In Folge davon läuft das Wasser an einer Seite nieder, während die andere trocken bleibt. Gerade diese letztere aber gestattet dem Gase den leichtesten Durchgang, so dass nur ausserordentlich geringe Absorption stattfindet.

Eine sehr zweckmässige Condensationsvorrichtung ist die in Stolberg und auch anderwärts eingeführte Combination von Bombonnes und Cokethürmen. Die aus den Pfannen und dem Calcinirraum der Sulfatmuffelöfen entweichenden Gase treten durch eine lange Thonröhrenleitung ziemlich abgekühlt in eine grosse Reihe von Bombonnes, welche auf ihrer Viertelhöhe von der Basis gerechnet zu beiden Seiten tubulirt und durch fest angekittete Kautschukschläuche verbunden sind, so dass die in allen Bombonnes enthaltene Flüssigkeit stets in gleichem Niveau steht. Die Gase passiren alle Bombonnes und gelangen dann erst in die Cokethürme, von welchen aus die dort condensirte Säure in die Bombonnes fliesst, um hier durch die beständig darüber ziehende Salzsäure angereichert und so auf die verlangte Stärke gebracht zu werden (Hasenclever).

In der Condensation der Salzsäure ist man in England so weit gelangt, dass, während im ersten Jahre des Bestehens der Alkaliacte 1·28 p. C. entwichen, der Verlust im zweiten Jahre 0·88 p. C., im dritten

0·73 p. C. betrug und viele Fabriken, soweit sich dies controliren lässt, eine vollkommene Condensation erreichen.

Reine Salzsäure. Zu vielen Zwecken, namentlich in der Zuckerfabrikation, bedarf man einer Salzsäure, welche frei ist von Schwefelsäure, Eisen und Arsen. Es sind nun die verschiedenartigsten Vorschläge gemacht worden, aus der arsenhaltigen reine Salzsäure zu gewinnen. So empfiehlt Houzeau [1]), um die Salzsäure arsenfrei zu erhalten, rohe Säure, welcher auf 3 l etwa 0·3 g gepulvertes Kaliumchromat zugesetzt sind, zu destilliren und, um die durch das freiwerdende Chlor entstehende Arsensäure vor der reducirenden Wirkung der Salzsäure zu schützen, während der Destillation fortdauernd eine zehnfach so starke Lösung von Kaliumchromat in Salzsäure nachfliessen zu lassen. Der entweichende Chlorwasserstoff wird durch Kupferdrehspähne vom mitgeführten Chlor befreit und in Wasser geleitet. Dieses Verfahren dürfte jedoch kaum in der Grossindustrie Anwendung finden können, da nothwendigerweise bedeutende Mengen von Chlor dabei gebildet werden müssen, deren Absorption durch Kupfer ziemlich theuer zu stehen kommen würde. Dagegen hat P. W. Hofmann [2]) in Dieuze folgende Methode der Salzsäurereinigung mit Erfolg eingeführt. Ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel wird zum dritten Theile mit Salzsäure gefüllt und durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1·848 Vol.-Gew. eingeführt. Das sich sofort sehr regelmässig entbindende Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulff'schen Flasche gewaschen und in einer Vorlage durch destillirtes Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsäure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das Vol.-Gew. 1·566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0·32 p.C. Salzsäure enthält. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsäure wird entweder zur Fabrikation von schwefelsaurem Natrium direct verwendet, oder wieder concentrirt, in welchem Falle die Kosten für die Concentration noch 1 Frc. für 100 Kg betragen. Da 100 Kg Schwefelsäure 40 Kg Salzsäure von 1·181 Vol.-Gew. liefern, so kommen nach diesem Verfahren 100 Kg reine Salzsäure 2·5 Frcs. theurer zu stehen als die rohe Säure. — Fresenius [3]) bemerkt hierzu, dass die nach dieser Methode gereinigte Salzsäure doch nicht ganz arsenfrei sei. Vielmehr sei das auftretende Gas in allen Stadien der Entwickelung arsenhaltig.

Eine reine Salzsäure erhält Bettendorf [4]) unter Benutzung der Thatsache, dass in concentrirt salzsaurer Lösung arsenige Säure durch Zinnchlorür als brauner Niederschlag, bestehend aus Arsen mit 1·5 bis 4 p. C. Zinn gefällt wird. Er versetzt die concentrirte Salzsäure mit

[1]) Houzeau, Compt. rend. LIX, 1025; Wagn. Jahresb. 1865, 251. [2]) P. W. Hofmann, Ber. Chem. Ges. 1869, 272. [3]) Fresenius, Journ. anal. Chem. 1870, 64. [4]) Bettendorf, Dingl. pol. J. CXCIV, 253; Wagn. Jahresber. 1869, 219.

concentrirter Zinnchlorürlösung, filtrirt vom ausgeschiedenen Arsen ab und destillirt, wodurch er eine vollständig arsenfreie Salzsäure erhält. Dies wird von Mayrhofer [1]) bestätigt, wozu Hager [2]) fügt, dass, wenn nicht alles Arsen durch Filtration beseitigt werde, das Destillat doch wieder arsenhaltig ausfalle. Nach Dietz soll man die Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff oder (Engel) mit unterschwefligsaurem Kalium ausfällen um sie arsenfrei zu erhalten. Von allen gegebenen Vorschriften, aus arsenhaltiger Salzsäure eine arsenfreie darzustellen, dürfte mit Ausnahme des von P. W. Hofmann angegebenen Verfahrens kaum eins in der Grossindustrie zur Anwendung kommen. Die für die Zuckerfabrikation nothwendige reine Salzsäure wird vielmehr zum grössten Theile von einigen kleineren Fabriken dargestellt, welche ihre Schwefelsäure aus Schwefel gewinnen oder denen arsenfreie Kiese (wie z. B. in Saarau in Schlesien) zu Gebote stehen.

Chlor und Chlorkalk. Bei Weitem der grösste Theil der im Sodaprocess von Leblanc auftretenden Salzsäure wird zur Darstellung von Chlor als Durchgangsstufe für Bleichkalk verwandt. Wie bekannt, bedient man sich seit langer Zeit zu diesem Zwecke des natürlich vorkommenden Mangansuperoxyds, des Braunsteins. So lange dieser in genügender Menge zu Gebote stand, hatte man nicht nöthig, auf irgend welchen Ersatz dafür zu sinnen. Nach und nach aber wurden die Braunsteingruben immer weniger ergiebig, die im Handel vorkommenden Braunsteinsorten immer ärmer an dem wirksamen Superoxyd und der Preis derselben immer höher. Dadurch sah man sich einerseits zu Versuchen gedrängt, das als Rückstand der Chlorbereitung auftretende Manganchlorür wieder in Superoxyd zurückzuverwandeln, um dadurch gleichzeitig die Ausgabe für den Braunstein zu verringern und äusserst lästige werthlose Fabrikationsrückstände nutzbringend wieder in den Kreislauf der Fabrikation hineinzuziehen; andererseits bestrebte man sich auch, Methoden aufzufinden, vermöge deren man Chlor mit Umgehung der Anwendung des Braunsteins darstellen konnte.

Das erste Verfahren, welches zur Regeneration des Braunsteins aus den Rückständen praktische Anwendung gefunden hat, ist das Dunlop'sche, nach welchem das Manganchlorür durch kohlensauren Kalk und Wasserdampf von 2 bis 4 Atmosphären Spannung zersetzt und das gebildete Mangancarbonat auf 300 bis 400° erhitzt wird. Dieses in dem colossalen Tennant'schen Etablissement in Glasgow zur Ausführung gekommene Verfahren hat eine allgemeinere Verbreitung in der Chlorindustrie jedoch nicht gefunden, da es kostspielige Apparate nöthig macht, ohne doch das gesteckte Ziel: vollständige Regeneration des

---

[1]) **Mayrhofer**, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 326. [2]) **Hager**, Wagn. Jahresber. 1872, 262.

Mangansuperoxydes, zu erreichen. Verbessert, wenn auch nicht für die Technik verwendbar, wurde die Methode durch Clemm [1]), welcher dem kohlensauren Kalk Magnesiumcarbonat substituirte. Aus dem durch Zersetzung des Manganchlorürs entstehenden Magnesiumchlorid machte er durch überhitzten Wasserdampf wieder Salzsäure frei, welche zur Chlorbereitung dienen konnte, während die gleichzeitig gebildete Magnesia wiederum zur Fällung der Manganlaugen verwendbar war. Diese Methode gestattete also auch das mit dem Mangan verbundene Chlor zu regeneriren, welches in dem ursprünglichen Dunlop'schen Verfahren als fast werthloses Chlorcalcium verloren geht. — Ein unter Umständen sehr zweckmässiges Verfahren, das Mangansuperoxyd zu regeneriren, dessen Anwendbarkeit durch Einführung in der Fabrik zu Dieuze und einigen deutschen Etablissements constatirt worden ist, rührt von P. W. Hofmann her. Dasselbe verbindet die Regeneration des Mangansuperoxyds in erfolgreicher Weise mit der des Schwefels [2]). Hofmann fällt die Manganlauge durch die gelben Calciumpolysulfide, welche man durch Auslaugen von Sodarückständen erhält, die längere Zeit an der Luft gelegen haben. Das hierdurch entstehende Mangansulfid, welches bis 57·5 p.C. Schwefel enthält, wird verbrannt, wodurch ein Theil des Schwefels als schweflige Säure für die Schwefelsäuredarstellung wieder gewonnen wird. Der Rückstand wird mit Chilisalpeter (1 Mol. auf 1 At. Mangan im Rückstand) erhitzt und dadurch in ein höheres Oxyd des Mangans übergeführt, welches als 55procentiger Braunstein in die Chlorentwickler wandert. Gleichzeitig treten Stickstoffoxyde auf, die mit Hilfe von Wasser und Luft wiederum als Salpetersäure condensirt werden können. Das so gewonnene Superoxyd verbraucht zwar 2 bis 3 p.C. Salzsäure mehr als natürlicher Braunstein, löst sich jedoch weit leichter als dieser auf.

Mit Uebergehung anderer, den gleichen Zweck verfolgender Versuche mag hier als Curiosum einer derselben Erwähnung finden, welcher wenigstens constatirt, wie rege das Bestreben, Braunstein zu regeneriren, zeitweise gewesen ist. Esquiron und Gouin machen nämlich den geistreichen Vorschlag, die Manganrückstände durch Chlorkalk für die Chlorgewinnung wieder zu beleben.

Regeneration des Mangansuperoxyds nach Weldon. In der neuesten Zeit endlich ist es mit durchgreifendem Erfolge W. Weldon gelungen, das von so Vielen lange angestrebte Ziel zu erreichen. Bereits C. Binks und J. Macqueen [3]) suchten das Manganchlorür wieder zu beleben, indem sie es durch die zur Zersetzung

---

[1]) Clemm, Dingl. pol. J. CLXXIII, 128. [2]) Vergl. auch in einem späteren Theile dieses Berichtes den Aufsatz über Verwerthung der Sodarückstände, von Dr. F. Tiemann. [3]) Technologiste, 1862, Septemb., 27; Wagn. Jahresber. 1862, 237.

hinreichende Menge heisse Kalkmilch fällten, einen erhitzten Luftstrom durch die Flüssigkeit leiteten und den dadurch in höhere Oxyde verwandelten Manganniederschlag als Braunstein verwendeten. Allein erst Weldon hat es verstanden, eine wirklich technisch verwerthbare Methode daraus zu machen. Der wesentliche Fortschritt Weldon's liegt darin, dass er nicht eine hinreichende Menge von Kalkmilch, sondern einen Ueberschuss derselben anwendet. Bei der Wichtigkeit, welche das Weldon'sche Verfahren der Braunsteinregeneration für die heutige Chlorindustrie bereits gewonnen hat, da dessen Rentabilität durch Einführung in viele, namentlich englische Fabriken, constatirt ist, mag es gestattet sein, dasselbe an dieser Stelle etwas eingehender in seinen Grundzügen zu schildern, als dies bei den früheren Verfahrungsarten geschehen ist. Die folgenden Angaben sind theilweise einem in den Chemical News veröffentlichten Aufsatze des Herrn Weldon [1]), theils einem Briefe desselben an Herrn Prof. A. W. Hofmann vom 12. März 1874 entnommen.

Während nach Weldon Manganoxydulhydrat, in Wasser vertheilt unter der Einwirkung von Sauerstoff, welchen man durch den Brei presst nur bis zum Manganoxyd Mn_2O_3 hinaufoxydirt wird, ist es möglich, bei Anwesenheit von Kalk oder Magnesia im Ueberschusse sämmtliches Mangan in Superoxyd zu verwandeln. Letzteres aber bleibt mit dem Kalk zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $CaO . MnO_2$ oder $CaMnO_3$, Calciummanganit genannt, vereinigt. Dieselbe ist aufzufassen entweder als Analogon des Mangansuperoxydhydrats oder als Maganoxyd, Mn_2O_3, in welchem ein Atom Mangan durch Calcium ersetzt ist. Daraus folgt, dass das Mol. Calciummanganit genau so viel Salzsäure bei der Chlordarstellung verbraucht, wie ein Mol. Mn_2O_3. Trotzdem empfiehlt es sich, das Manganoxydul unter Beihilfe von Kalk zu oxydiren, da erstens in diesem Falle dieselbe Menge Mangan doppelt so viel zu leisten vermag, als wenn man sie nur in Manganoxyd überführt, zweitens die Oxydation mit weit grösserer Leichtigkeit bewirkt wird, wenn ein Ueberschuss von Kalk zugegen ist. Letzteres mag daher kommen, dass Manganoxydul in reinem Wasser oder Chlorcalciumlauge etwas löslich ist und dadurch verzögernd auf die Oxydation wirkt. Wenigstens haben Versuche constatirt, dass Mangansalze den Gang der Oxydation bedeutend verlangsamen. Andererseits entsteht bei einem Ueberschuss von Kalk sehr bald eine braune Lösung von Calciummanganit, welche, wie Versuche gelehrt haben, die Sauerstoffaufnahme seitens des Manganoxydulschlammes bedeutend befördert.

In neuester Zeit übrigens ist es gelungen, durch vermehrte Luftzufuhr bei verringertem Kalkzusatz die Oxydation des Mangans

---

[1]) Weldon, On the manufacture of Chlorine, in Chem. News. 23. Sptbr. 1870.

dennoch zu vollenden, so dass man unter diesen Umständen die Bildung saurer Manganite annehmen kann, etwa von der Zusammensetzung $Ca Mn O_3$, $H_2 Mn O_3$. In der That ist in besonders günstig verlaufenden Operationen Calciummanganit erhalten worden, in welchem auf 2 Mol. Mangansuperoxyd nur 1 Mol. Kalk vorhanden war. In den meisten Fällen zeigt der Manganschlamm etwa folgende Zusammensetzung:

0·8	Aeq.	$Mn O_2$
0·2	„	$Mn O$
0·28	„	$Ca O$.

Dass der Kalk in dem Schlamme chemisch gebunden und nicht als Gemengtheil enthalten ist, folgt daraus, dass das Product vollkommene Neutralität zeigt und es nicht möglich ist, ihm Kalk durch Zuckerlösung zu entziehen. Uebrigens findet die Oxydation des Manganoxyduls durch Luft auch statt, wenn man den Kalk durch Baryt, Strontian oder Natron ersetzt.

In der Praxis nun wird das Verfahren folgendermaassen ausgeführt. Die von einer Chlorentwickelung herstammende Manganlauge wird in Gefässe abgelassen, welche mit Rührvorrichtung versehen sind. In diesen behandelt man sie mit fein vertheiltem kohlensauren Kalk, um die freie Säure abzustumpfen und gleichzeitig das vorhandene Eisen als Oxyd zu fällen. Hierauf wird die Flüssigkeit in Gefässe aufgepumpt, in welchen sie der Klärung überlassen bleibt. Aus den Klärbassins lässt man die klare neutrale Manganlauge in den Oxydationsapparat, einen eisernen Cylinder von 3·66 m Durchmesser und 6·61 m Höhe. In diesen mündet nahe dem Boden ein enges Rohr, welches Dampf zuführt, und eine oder mehrere weitere Luftzuleitungsröhren. Nachdem hier die Lauge durch einen Dampfstrom auf 55 bis 75° erwärmt worden ist, lässt man, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, aus einem höher gelegenen Gefässe möglichst rasch eine aus fein gesiebtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch zufliessen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan mehr nachweisbar ist. Dies findet statt, wenn nicht nur alles Mangan in Oxydul verwandelt worden, sondern bereits ein Ueberschuss von Kalkhydrat vorhanden ist. Im Allgemeinen braucht man zur Erreichung des bezeichneten Punktes auf 1 Mol. Mangan 1·15 bis 1·45 Mol. Kalk. Während fortwährenden Einleitens von Luft wird nun noch so viel Kalk zugesetzt, dass im Ganzen 1·5 bis 1·6 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Mangan kommen, dass also nach Abzug des zur Bildung von Chlorcalcium erforderlichen Kalks nur etwa $^1/_2$ Aeq. Kalk nebst 1 Aeq. Mangan in dem erzeugten Schlamme vorhanden ist. Dieser, anfangs von weisser Farbe, wird unter fortwährendem Einblasen von Luft allmälig schwarz. Man bedarf bei einer Cylinderbeschickung, welche 2500 Pfd. Braunstein liefern soll, zur fast vollkommenen Oxydation etwa 4956 cbm Luft und eines Zeitaufwandes von fünf

Stunden. Pro Pfund MnO_2 sind demnach 1·982 cbm Luft erforderlich, von deren Sauerstoff 14·8 p.C. wirklich zur Verwendung gelangen.

Nach vollendeter Oxydation wird der schwarze Manganschlamm in Klärgefässe übergeführt, in welchen man ihn so weit absetzen lässt, dass man sein Volum durch Abheben der überstehenden Chlorcalciumlauge auf die Hälfte reduciren kann. Der so concentrirte Schlamm, welcher in 1 cbm etwa 141 Pfund Mangansuperoxyd enthält, wird behufs Chlorentwickelung wieder in die dazu bestimmten Gefässe abgelassen.

Die Vortheile, welche das Weldon'sche Verfahren bietet, sind nach seinem Erfinder folgende:

Der Salzsäureverbrauch ist ein geringerer als bei Anwendung von natürlichem Braunstein, so dass, wenigstens in England, bei Anwendung des Weldon'schen Verfahrens vier Tonnen Chlorkalk mit derselben Menge Salzsäure darzustellen sind, welche nach dem alten Verfahren für drei Tonnen erforderlich war. Für Deutschland und den Continent überhaupt mag dieses Verhältniss ein weniger günstiges sein, da das in England gebräuchliche Verfahren, das Chlor aus grossen Apparaten durch Einleiten von Dampf zu entwickeln, weniger ökonomisch ist, als das continentale, bei welchem kleine Chlorentwickler von aussen erhitzt werden. Allein selbst für den Continent ergiebt sich noch für das alte und das neue Verfahren ein Unterschied im Salzsäureverbrauch zu Gunsten des Weldonprocesses. Den Salzsäureconsum für eine Tonne Chlorkalk giebt Weldon zu 3301 Kg Säure von 21° B. an.

Ein zweiter Vorzug des Processes liegt darin, dass die Rückstände in einer ganz neutralen Chlorcalciumlauge bestehen, welche man allerwärts ohne Schaden weglaufen lassen kann, während bei dem alten Verfahren die minder unschuldige saure Manganlauge und die aus den Entwicklern schwierig zu entfernenden festen Braunsteinrückstände erhalten werden.

Ferner ist die für Weldon's Verfahren erforderliche Arbeitskraft geringer als bei der Chlorentwickelung aus Braunstein und die Arbeiter werden weit weniger durch Chlor belästigt. Denn da sowohl die Agentien: Manganschlamm, Kalkmilch, Salzsäure, als auch die Rückstände Flüssigkeiten sind, so fällt alles Oeffnen der Entwickler und das Herauskrücken der festen Rückstände, also auch jede Gelegenheit zur Verunreinigung der Atmosphäre durch Chlor in dem Gebäude, in welchem die Entwickler stehen, weg. Um die Entwickler zu beschicken oder sie zu entleeren, genügt das einfache Oeffnen von Hähnen.

Endlich arbeitet man mittelst des Weldonprocesses weit schneller als nach dem alten Braunsteinverfahren und bedarf einer geringeren Anzahl von Sandsteinapparaten. Letzterer Vortheil wird allerdings durch den bedeutenden Oxydationsapparat überwogen. Die Leistungsfähigkeit eines Sandsteinapparates war nach dem alten Verfahren 1270 Kg Chlorkalk die Woche, während nach Weldon's Verfahren in

der Fabrik von Allhusen in Newcastle ein Sandsteinapparat 4572 Kg Chlorkalk liefert. Was die Zeitdauer der Oxydation des Manganoxyduls anlangt, so beträgt dieselbe in der genannten Fabrik vier Stunden für 2500 Kg $Mn\,O_2$. Es werden also während einer Stunde nahezu 115 Kg Sauerstoff absorbirt.

Die Kosten des Verfahrens in England im Vergleich zu dem Braunsteinprocess sind aus folgenden Angaben Weldon's ersichtlich:

Weldon-Process:	Braunstein-Process:
Arbeitslöhne 10 bis 17 s.	Arbeitslöhne 2 Pf. St.
Kohle 750 Kg	Braunstein 6 Pf. St.
Kalk 1400 Kg	Kalk 700 Kg
Kalkstein (zum Sättigen der überschüssigen Säure) 250 Kg	

für je 1000 Kg Chlorkalk.

Die Verbreitung des Weldon'schen Verfahrens ist sehr in der Zunahme begriffen. Im Anfange des Jahres 1874 wurden danach in England 50 800 000 Kg Chlorkalk im Jahr producirt und für weitere 50 800 000 Kg sind Apparate im Bau begriffen. Demnach werden in England am Ende dieses Jahres 101 600 000 Kg Chlorkalk im Jahr nach dem Weldon'schen Verfahren producirt werden, während bisher die Jahresproduction (nach dem Braunsteinverfahren) nur 91 440 000 Kg betrug. In Deutschland arbeitet die chemische Fabrik Silesia in Saarau schon seit mehreren Jahren vortheilhaft nach dem in Rede stehenden Verfahren. In Belgien hat, nach den Mittheilungen des Hrn. Weldon, die Fabrik von St. Marie d'Oignies bei Charleroi den Process bereits eingeführt, in Frankreich gleicher Weise die Compagnie von St. Gobain, während Kuhlmann[1]), Merle und andere Fabrikanten sich anschicken, darnach zu arbeiten. In Saarau, wo, wie bereits erwähnt, der Weldonprocess seit mehreren Jahren eingeführt ist, arbeitet man ganz in der Weise, wie oben der Process geschildert wurde. Man braucht dort an Kalk für die Regeneration auf 100 Kg Chlorkalk 70 bis 75 Kg inclusive des bei der Bereitung der Kalkmilch unbrauchbar werdenden Absatzes. Um für 2500 Kg Chlorkalk Mangansuperoxyd zu regeneriren, bedarf man eines 5 bis $5^1/_2$ Stunden langen Einblasens von Luft und verwandelt dadurch 75 bis 80 p.C. des vorhandenen Mangans in Superoxyd. Die Luftpumpe, welche hierbei zur Anwendung kommt, arbeitet mit 35 Pferdekräften und besitzt einen Cylinder von 7·32 cm Durchmesser und 94·16 cm Höhe. Der Kolben macht in der Minute 40 Hube. Der Verlust an Mangansuperoxyd beträgt in Saarau ungefähr 10 p.C. (von Kulmitz).

---

[1]) Am 18. Septbr. 1874 fand ich in den Werkstätten des Hrn. Kuhlmann noch keine Vorbereitungen zur Einführung des Weldon'schen Verfahrens vor. (A. W. H.)

Das mitgetheilte Verfahren der Regeneration der Manganrückstände hat noch einen Mangel. Es wird nämlich ein Theil der aufgewendeten Salzsäure dazu verbraucht, den Kalk des Calciummanganits zu sättigen und beide, Kalk und Salzsäure, muss der Fabrikant zumeist als fast vollkommen werthloses Chlorcalcium weglaufen lassen. Um diesen Uebelstand zu umgehen, hat Weldon eine Modification seines Verfahrens ausgearbeitet, welche gestattet, von dem in der Salzsäure vorhandenen Chlor bis 62 p. C. als freies Chlor zu erhalten, während nur wenig Chlorcalcium als Nebenproduct gewonnen wird. Er erreicht dies dadurch, dass er zur Zersetzung der Manganlauge nicht Kalk, sondern Magnesia anwendet. In dieser Modification nimmt der Weldon-Process folgende Gestalt an: Die von der Chlorentwickelung aus Magnesiummanganit, dem Braunsteinregenerationsproduct des Processes, herstammende Lauge, in welcher Magnesiumchlorid und Manganchlorür enthalten sind, wird anfangs in einer Schale, zuletzt in einer Art Muffel verdampft, während fortwährend Luft hindurchgeleitet wird. Gegen Ende des Abdampfens entwickelt sich aus dem Magnesiumchlorid unter dem Einflusse des Wassers Salzsäure, welche condensirt wird. Nachdem die Lauge zu einer bestimmten Consistenz verdampft ist, krückt man die Salze auf einen Herd, auf welchem sie unter Ueberleiten von Luft geröstet werden. Hierbei tritt mit Luft verdünntes Chlor auf, welches in einem Thurm an Kalkmilch gebunden wird, und Magnesiummanganit bleibt zurück. Letzteres wird zur Entwickelung von Chlor aus Salzsäure benutzt und macht hierauf als Manganchlorür und Chlormagnesium denselben Process durch. Die gegen Ende des Abdampfens der Lauge auftretende Salzsäure ist gerade hinreichend, um aus der Chlorkalklösung, in welche das verdünnte, vom Rösten des Abdampfrückstandes herrührende Chlor verwandelt worden ist, concentrirtes Chlor zu entwickeln. Hiernach geht nur derjenige Theil der Salzsäure verloren, welcher zur Zersetzung des unterchlorigsauren Kalkes verbraucht wird, während 62 p. C. des Gesammtchlors, welches als Salzsäure in den Process eingeht, als freies Chlor gewonnen wird. Es ist auf diese Weise möglich, 1000 Kg Chlorkalk mit der aus 700 Kg Kochsalz gewonnenen Salzsäure darzustellen. Die Magnesia und das Manganoxyd werden nicht verbraucht, sondern spielen nur die Rolle von Sauerstoffüberträgern der Salzsäure gegenüber.

Chlorbereitung nach Deacon. Ist es Weldon gelungen, in einem fortlaufenden Process Chlor aus Salzsäure darzustellen, ohne (wenigstens in der Theorie) mehr als einmal natürlichen Braunstein zur Anwendung zu bringen, so ist das Problem, mit Umgehung aller Nebenproducte Salzsäure in freies Chlor zu verwandeln, in noch viel vollständigerer Weise durch Deacon gelöst worden.

Schon vor Jahren ist der Vorschlag gemacht worden, die bekannte Eigenschaft des Kupferchlorids, beim Erhitzen in Chlor und Kupfer-

chlorür zu zerfallen, welches letztere beim Ueberleiten von Luft Kupferoxychlorid liefert, zur Chlordarstellung zu verwerthen, ohne dass der Versuch im Grossen ausgeführt worden wäre. Dasselbe gilt von der ebenfalls längst bekannten Thatsache, dass Salzsäure, mit Luft gemengt über glühende poröse Massen geleitet, zum Theil in Chlor und Wasser verwandelt wird. Deacon nun hat es verstanden, auf die Combination beider Reactionen ein Verfahren zu gründen, welches gestattet, in einem Processe fort und fort Chlor zu gewinnen, ohne dass irgend welche lästige Rückstände abfielen.

Deacon fand, dass die Zersetzung zwischen Salzsäure und Sauerstoff bei einer weit geringeren Temperatur stattfindet, wenn man das Gasgemenge, statt einfach durch glühende Röhren oder über poröse Substanzen, den Weg über erhitzte Kupfersalze, Bleisalze (mit Ausnahme des Bleisulfats) oder Manganverbindungen nehmen lässt. Am wirksamsten erwiesen sich die Kupferverbindungen, dergestalt dass, wenn man ein Gemenge von Salzsäure mit einem Ueberschuss atmosphärischer Luft über poröse mit Kupfersulfatlösung getränkte, auf 370° bis 400° erhitzte Substanzen leitet, alle Salzsäure zu Chlor und Wasser verbrennt. Bei dieser Reaction, welche übrigens schon mit 260° beginnt, bleibt das Kupfersulfat vollkommen unverändert, sofern die Temperatur nicht zu weit gesteigert wird. Erst bei ungefähr 425° wird die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die Widerstandsfähigkeit sowohl als die Wirksamkeit des Kupfersulfats bei diesem Processe kann dadurch gesteigert werden, dass man ihm gewisse, für sich dem Gasgemenge gegenüber unwirksame Salze beigesellt, z. B. Kaliumsulfat oder Natriumsulfat.

Eine Menge von Versuchen, welche Deacon seit dem Jahre 1867 in Gemeinschaft mit Hurter und Carey ausgeführt hat, führten nun zur Erkenntniss der Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat [1]):

1. Die Menge der durch ein Mol. Kupfersulfat zersetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gasmolecule durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.
2. Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von demselben Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.
3. In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen.
4. In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.

---

[1]) Henry Deacon, *On Deacon's method of obtaining chlorine, illustrating some principles of chemical dynamics*; Chem. Soc. J. 1872, 725.

5. Unter sonst gleichen Bedingungen variirt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl.
6. Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorkupfer, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.
7. Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gasmolecule, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stofflicher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Ohne uns auf die Versuche, welche gemacht worden sind, die Wirksamkeit des Kupfersalzes zu erklären, einzulassen, wenden wir uns zu der Art und Weise der technischen Ausführung des Deacon'schen Verfahrens der Chlorbereitung, wie sie sich bisher gestaltet hat.

Die zur Verwendung gelangende Salzsäure wird entweder in einem gewöhnlichen Sulfatofen aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitet, oder aus bereits condensirter wässeriger Salzsäure entwickelt. Letzteres soll in einem kleineren Betriebe vorzuziehen sein, da es auf diesem Wege leicht ist, einen Salzsäurestrom von stets gleicher Stärke zu erzeugen, während bekanntlich die Entwickelung der Salzsäure aus den Sulfatöfen anfänglich sehr rapide stattfindet, um später sehr träge zu werden. Im grösseren Betriebe lässt sich diesem Uebelstande leicht dadurch abhelfen, dass man mehrere Sulfatöfen der Reihe nach arbeiten lässt, so dass, wenn bei dem einen die Entwickelung nachlässt, die Thätigkeit des nächsten beginnt. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Gas wird sogleich mit einer Menge Luft gemischt, welche mehr Sauerstoff enthält, als hinreichend ist, alle entwickelte Salzsäure in Chlor zu verwandeln und durch erhitzte U-förmige gusseiserne Röhren geleitet, welche ihm die für den Process erforderliche Temperatur mittheilen. Die Zusammensetzung des Gasgemenges kann jederzeit durch eine kleine Luftpumpe controlirt werden, welche mit jedem Kolbenhube ein bestimmtes Volum Gas durch eine mit Lackmus gefärbte titrirte Natronlauge presst.

Aus den erhitzten Röhren tritt das Gasgemenge von oben in einen nahezu cubischen Thurm, dessen Höhlung mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzt und dessen Wandung mit Feuercanälen durchzogen ist, durch welche er auf bestimmter dem Process besonders günstiger Temperatur erhalten wird. Letztere wird hier, wie in allen übrigen Theilen des Apparats, durch Metallpyrometer controlirt. Der mit Mauersteinen ausgesetzte Thurm, der Regulator, dient dazu, aus dem Gasgemenge, falls es zu hoch erhitzt sein sollte, den Wärmeüberschuss aufzunehmen, oder Wärme an dasselbe abzugeben im Falle die erforderliche Tempe-

ratur noch nicht erreicht worden wäre. Uebrigens hält Deacon in neuester Zeit diesen Regulator für entbehrlich.

Nachdem das Gemenge von Salzsäure und Luft den Regulator an dessen Basis verlassen hat, gelangt es in den Zersetzungsofen. Dieser besteht aus einem gusseisernen Kasten, in welchem sich neun in horizontaler Ebene geordnete Kammern befinden, deren jede in ihrem unteren Theile mit einem Rost, einem falschen Boden, versehen ist. Auf diesem Rost stehen in der ersten Kammer, auch wohl in der zweiten, vertical geordnet Drainröhren, welche in eine heisse concentrirte Auflösung von 2 Mol. Kupfersulfat auf 3 Mol. Natriumsulfat getaucht und dann getrocknet worden sind. Die übrigen Kammern werden von Ziegelstücken oder kleinen Thonkugeln (1·5 cm Durchmesser) erfüllt, welche eine gleiche Behandlung mit Kupfervitriol und Glaubersalz erfahren haben. Der ganze Ofen ist mit einem Luftmantel und dieser von einem mit Feuercanälen durchzogenen Mantel von Mauerwerk umgeben. Dies hat den Zweck, einen Theil der durch Strahlung verloren gehenden Wärme zurückzuhalten. Ein anderer Theil derselben wird in dem Process selbst durch die Verbrennung der Salzsäure ersetzt. — Die erwähnten vertical stehenden Röhren dienen dazu, einer Verstopfung des Apparates durch Eisenoxyd oder Eisenchlorid zu begegnen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass, zumal bei Anwendung eiserner Entwickelungs- und Leitungsapparate für die Salzsäure diese stets Eisenchlorid mit sich führt, von welchem sie auf keine Weise zu befreien ist, bevor sie den Zersetzungsofen betreten hat. In diesem nun setzt sich das mitgeführte Eisen entweder als Chlorid, oder falls die Chlorbildung bereits begonnen hat, d. h. sobald den Gasen Wasserdampf beigemengt ist, als pulverförmiges Eisenoxyd auf dem Kupfersulfat ab. Dieser Eisenstaub fällt aus den verticalen Drainröhren durch den Rost in den darunter befindlichen Hohlraum, von wo er leicht entfernt werden kann. — Es mag hier übrigens beiläufig erwähnt werden, dass Deacon, Privatmittheilungen zufolge, in neuester Zeit die Scheidewände aus dem Zersetzungsofen herausgenommen hat, wodurch er ohne irgend welche Nachtheile eine leichtere Bewegung des Gasstromes erreicht. In einem in Betrieb befindlichen Deacon'schen Apparat welchen der Verfasser (in der Fabrik von Kunheim in Berlin) zu sehen Gelegenheit hatte, waren in der That die Scheidewände und auch die senkrecht stehenden Drainröhren weggelassen worden, ohne dass die Operation während eines mehrmonatlichen Betriebes irgend welche Störung erlitten hätte.

Nachdem das Gasgemisch den Zersetzungsofen passirt hat, besteht es aus Chlor, Wasser, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und unverbrannter Salzsäure. Letztere wird condensirt, indem man die Gase, deren Temperatur zuvor durch Luftkühlung erniedrigt worden ist, durch einen gewöhnlichen Salzsäurecondensationsapparat, der mit ver-

dünnter Salzsäure oder Wasser beschickt ist, leitet. Hierauf wird das Gas von dem mitgeführten Wasser durch einen mit Chlorcalcium beschickten Thurm, oder besser einen Cokethurm, in welchem Schwefelsäure niederfliesst, befreit und ist damit zur Absorption in den Chlorkalkkammern fertig. Selbstverständlich ist ein Trockenapparat überflüssig, wenn eine wässerige Flüssigkeit mit Chlor gesättigt werden soll, wie dies bei der Darstellung von chlorsaurem Kalium der Fall ist. Für letzteren Zweck benutzt Kunheim das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor. Das Chlor wird hier durch die Kalkmilch, welche es passirt, so vollständig absorbirt, dass in der dem Exhaustor entströmenden Luft nur Spuren davon enthalten sind. Der Zug in dem ganzen Apparat wird durch irgend eine Saugvorrichtung jenseits der Chlorkalkkammern bewirkt und mittelst eines von Hurter construirten Anemometers gemessen. Letzteres besteht aus einem Uförmigen Rohre von $^{5}/_{16}$ cm lichter Weite, dessen Schenkel ungefähr 25 cm lang sind. Der eine Schenkel dieser Röhre steht mit dem Gasstrome in Communication, so dass der durch den Strom stattfindende Druck durch Verschiebung der in dem anderen Schenkel befindlichen Flüssigkeit (Aether) angezeigt wird. Die Röhre ist mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Schenkel flach auf eine mit Scala versehene schiefe Ebene befestigt, welche sich an einem mit Libelle versehenen Gestell heben und senken lässt. Der Meniscus der Flüssigkeit ist dadurch auf eine lange Diagonale ausgedehnt und die geringen verticalen Scalentheile sind zu langen horizontalen vergrössert. Kunheim bedient sich einer einfachen senkrecht stehenden, mit Aether gefüllten U-Röhre.

Die grösste Schwierigkeit für die Praxis liegt bei dem Deacon'schen Chlorprocess in dem enormen Gasvolum, mit welchem operirt werden muss, und demgemäss in der Grösse, welche man sich den Chlorkalkkammern zu geben genöthigt sah. Allein auch diesen Hindernissen für die Einführung in die chemische Industrie hat Deacon entgegenzutreten gesucht. Er zwingt nämlich die Gase, ihren Lauf so zu nehmen, dass sie systematisch entchlort werden, indem er ihnen zuerst fast fertigen Chlorkalk, demnächst, je mehr sie ihr Chlor verlieren, immer weniger gesättigten Kalk darbietet, bis sie endlich über frisches Kalkhydrat hinweg vollständig ausgenutzt in die Atmosphäre treten. Die Apparate, durch welche er diese systematische Sättigung des Kalkes erreicht, sind von zweierlei Art. Erstens wendet er Kammern an, in denen der Kalk auf Hürden liegt und welche so mit einander verbunden sind, dass sie der Chlorstrom sämmtlich nach einander durchstreicht. Sobald in der dem Entwickelungsapparate zunächst gelegenen Kammer der Kalk gesättigt ist, wird diese ausser Verbindung mit dem Chlorstrom gesetzt und tritt, mit frischem Kalk beschickt, an das Ende der Kette von Kammern, während unterdessen wieder fast gesättigter Kalk dem concentrirten Theile des Chlorstroms dargeboten wird. Die zweite

Art der methodischen Sättigung ist die folgende, bei welcher das Princip des Kiesofens von Hasenclever und Helbig zur Anwendung kommt.

In einem Thurm befinden sich mehrere Etagen schräg liegender Schieferplatten, welche mit der Verticalen einen kleineren Winkel bilden als die Aussenfläche aufgeschichteten Chlorkalks anzunehmen im Stande ist. In jeder Etage schneidet die Richtung der Platten, welche unter sich parallel liegen, die Richtung der ebenfalls parallelen Platten in der nächst höheren und nächst niederen Etage. Dadurch kommen Zwischenräume zu Stande, welche im Zickzack von unten nach oben verlaufen. Am unteren Ende eines jeden dieser Zwischenräume befindet sich eine Schaufelwelle, durch deren Drehung die Geschwindigkeit eines über die Platten rutschenden Pulvers regulirt werden kann. In diesen Thurm nun wird von oben her mittelst eines Trichters der Kalk geschüttet, welcher von Platte zu Platte rutscht, bis ihn die Rollen am Weiterfallen hindern. Da der fallende Kalk aber keinen so spitzen Winkel mit der Verticalen zu bilden vermag, wie die Platten, so füllt er die Zwischenräume zwischen denselben nicht völlig aus, sondern lässt in jedem Glied des Zickzacks einen keilförmigen Raum, durch welchen nun die Gase von unten her von Etage zu Etage zu steigen gezwungen werden. Es tritt also, indem sich der Kalk in fortwährender, dem Strome entgegengesetzter Bewegung befindet, von oben her frischer Kalk in den Thurm, während aus dessen unterem Theil gesättigter Chlorkalk abfliesst. Um etwaigen Störungen in der Bewegung des Kalkes begegnen zu können, befinden sich an geeigneten Stellen des Thurmes mit Klappen versehene Oeffnungen. Uebrigens dürfte der ganze Apparat schwerlich in der Praxis Eingang finden, da der Chlorkalk in Folge seiner Neigung zusammenzuballen auf einer schrägen Fläche nur träge abwärts gleitet, oftmalige Störungen also unausbleiblich wären.

Den zuletzt beschriebenen Apparat, in geeigneter Weise modificirt, empfiehlt übrigens Deacon auch zur Darstellung von Glaubersalz aus verdünntem Chlor, schwefliger Säure, Wasserdampf und Kochsalz. Er lässt statt des Kalkes durch den für diesen Zweck stark erhitzten Thurm Kochsalz niedergleiten, welchem er ein Gemenge von verdünntem Chlor, schwefliger Säure und Wasserdampf entgegenführt. Die hierbei zurückgebildete Salzsäure wird condensirt und wieder zur Chlorbereitung verwendet, während die durch Oxydation der schwefligen Säure sich bildende Schwefelsäure das Kochsalz in Sulfat verwandelt.

Man hat, als vor fünf Jahren der Deacon'sche Process auftauchte, dessen Durchführbarkeit in der Industrie vielfach bezweifelt und als Hauptschwierigkeiten für seine Ausführung die Unsicherheit in Bezug auf die festzuhaltende Temperatur, die grossen zu bewältigenden Gasmengen und den bedeutenden Kohleverbrauch geltend gemacht. Nachdem jedoch die ersten beiden Schwierigkeiten durch den Erfinder in der geschilderten Weise überwunden worden sind, scheint der Process sich

in der Industrie immer mehr Geltung zu verschaffen. Wenigstens arbeiten im Augenblick in Grossbritannien bereits dreizehn, in Deutschland zwei Fabriken (Kunheim und die Rhenania versuchsweise) nach dem neuen Verfahren. Nach Mittheilungen Deacon's wird aus 1500 Kg Kochsalz mit einem Aufwande von 1000 Kg Kohlenklein über 1000 Kg 35procentiger Chlorkalk gewonnen. Ein kleiner Theil der Salzsäure geht durch noch nicht vollkommen ermittelte Ursachen verloren, während der durch den Apparat unzersetzt hindurchstreichende Antheil vollständig wiedergewonnen wird.

Ausser dem Deacon'schen Process sind noch manche andere Vorschläge gemacht worden, Chlor, zum Theil ohne Beihilfe von Braunstein, zu gewinnen, ohne dass dieselben jedoch in der Praxis acceptirt worden wären. So hoffte Macfarlane [1]) gleichzeitig Soda und Chlor produciren zu können, indem er über ein glühendes Gemenge von Eisenvitriol und Kochsalz Luft leitete. Es bildet sich Natriumsulfat und Eisenchlorür, welches durch den Sauerstoff in Eisenoxyd und Chlor verwandelt wird. Das Gemenge von Natriumsulfat und Eisenoxyd giebt nach der Reduction durch Kohle und dem Auslaugen mit Wasser Natriumhydrat (leicht in Soda zu verwandeln) und Eisensulfid, welches durch Oxydation an der Luft wieder in Eisensulfat übergeht. Clemm [2]) suchte zur Darstellung des Chlors mittelst Braunstein das Chlormagnesium zu verwerthen, welches er mit Braunsteinpulver gemengt durch überhitzten Wasserdampf zersetzte.

Der Chlorkalk, unter welcher Form das freie Chlor allein im Handel erscheint, hat in dem letzten Jahrzehend zu einer Menge Veröffentlichungen Veranlassung gegeben, ohne dass in seiner Darstellungsweise selbst viel geändert worden wäre. Man hat den Ursachen der früher nicht seltenen, oft mit Explosion verbundenen Selbstzersetzungen nachgeforscht und zu deren Vermeidung gerathen, den Kalk nicht zu heiss und nicht bis zur äussersten erreichbaren Grenze zu sättigen, ihn nicht frisch bereitet und nicht zu feucht in Fässern zu verpacken. Das Gas, welches zur Explosion der Chlorkalkfässer Veranlassung giebt, ist als Sauerstoff erkannt worden, während die Masse des Chlorkalks bei seiner Selbstzersetzung in ein Gemenge von Chlorcalcium und Calciumchlorat verwandelt wird. Endlich sind sehr lesenswerthe Abhandlungen mehr wissenschaftlicher Natur über das Wesen des Chlorkalks von Kolb, Riche, Bobierre, Scheurer-Kestner, Tschigianjang, Fricke und Reimer, Crace-Calvert und Göpner veröffentlicht worden, über welche sich leider nicht kurz referiren lässt, da die Untersuchungsresultate zum Theil einander widersprechen und die endgültige

---

[1]) Macfarlane, Dingl. pol. J. CLXXIII, 129, [2]) Clemm, Dingl. pol. J. CLXXIII, 127.

Lösung der Frage nach der Constitution des Chlorkalks noch keineswegs erreicht worden ist.

Kaliumchlorat. Ebenso wenig wie in der Darstellung des Chlorkalks hat sich in den letzten Jahren in der Fabrikation des chlorsauren Kaliums eine wesentliche Aenderung vollzogen. Nach wie vor wird dasselbe überall nach dem ursprünglichen Liebig'schen Verfahren dargestellt, indem man Kalkmilch heiss mit Chlor sättigt und das hierbei neben dem Chlorcalcium entstehende Calciumchlorat durch Chlorkalium zersetzt.

In England, welches die grösste Menge des im Handel vorkommenden chlorsauren Kaliums producirt, wird dasselbe nach Lunge [1]) folgendermaassen gewonnen.

Man bedient sich zur Sättigung der Kalkmilch zweier mit einander verbundener eiserner mit Blei ausgekleideter Cylinder mit Rührvorrichtung. Unter einander und mit dem Chlorentwickler communiciren dieselben durch Röhren derartig, dass sich der Inhalt des einen dem Zustande der höchsten Sättigung nähert, während in dem anderen das etwa unabsorbirt gebliebene Chlor durch frische Kalkmilch aufgenommen wird. Sobald in dem ersten Apparat vollständige Sättigung erreicht ist, wird der Inhalt durch frische Kalkmilch ersetzt und der Chlorstrom gewendet, so dass er das zweite Gefäss jetzt zuerst betritt. Die gewonnene Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium zeigt eine rosenrothe Farbe, welche nach einigen Autoren von Uebermangansäure herrührt, nach anderen (Crace-Calvert) auch bei Fernhaltung allen Mangans auftritt. In der That ist die erwähnte rosenrothe Farbe der Flüssigkeit auch da das Zeichen der vollständigen Sättigung, wo das verwendete Chlor ohne Anwendung von Braunstein dargestellt wird, wie bei Kunheim in Berlin, welcher, wie bereits erwähnt, das nach Deacon's Methode gewonnene Chlor zur Darstellung von Kaliumchlorat benutzt. Die rothe Flüssigkeit wird nach erfolgter Klärung mit Chlorkalium bis zum Vol.-Gew. 1·28 eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die von den zuerst angeschossenen Krystallen abgelassene Mutterlauge wird abermals auf 1·35 Vol.-Gew. eingedampft, wodurch eine zweite, wenn auch geringere Menge Kaliumchlorat gewonnen wird. Ein Theil (etwa 12 p.C.) des vorhandenen Kaliumchlorats bleibt stets in der Mutterlauge, welche daher auf Chlor zu verarbeiten ist. Die gewonnenen Krystalle enthalten als Verunreinigungen immer noch Chlorcalcium und Eisen. Um diese zu entfernen, löst man das rohe chlorsaure Kalium in möglichst wenig heissem Wasser, giebt zu 10 Hl der Lösung 2·5 Kg Soda und lässt, nachdem der kohlensaure Kalk und das Eisenoxyd sich abgesetzt haben, krystallisiren. Die aus-

[1]) Lunge, Dingl. pol. J. CXXCIX, 489.

geschiedenen Krystalle werden in Trockenstuben getrocknet, die grösseren direct in den Handel gebracht, die kleineren aber zwischen Walzen gemahlen. Hierbei kommt es trotz aller angewendeten Vorsicht doch zuweilen zu Explosionen. Es würde sich daher nach Lunge empfehlen, das Salz sofort unter fortwährendem Rühren krystallisiren zu lassen, um es als feines Krystallmehl zu erhalten. Dadurch wäre jedenfalls auch eine leichtere Reinigung zu erzielen, da man die leicht löslichen Salze aus dem Krystallpulver durch einfaches Waschen mit Wasser entfernen könnte.

Während in England bedeutende Mengen von chlorsaurem Kalium fabricirt werden, scheint in Deutschland, wo man übrigens in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, arbeitet, dieser Fabrikationszweig wenig lohnend zu sein. Wenigstens haben mehrere Fabriken denselben in neuester Zeit verlassen müssen. Nach Versuchen, welche von Herrn F. Hobrecker angestellt wurden, erfordern 100 Thle. chlorsauren Kaliums

4431·0	Salzsäure (20° B.),
772·0	Braunstein (65 p. C.),
418·0	Kalk,
72·7	Chlorkalium (92 p. C.),
2262·0	Braunkohle.

Brom.

So bedeutend sich die Production des Broms in den ersten Decennien seiner fabrikmässigen Gewinnung gesteigert hatte, so leicht auch grosse Mengen dieses Körpers der Industrie zugänglich gemacht werden könnten, so wenig hat in den letzt verflossenen Jahren seine Anwendung in der Gewerbthätigkeit und demgemäss seine Production an Umfang gewonnen. Während man anfänglich im Material für seine Darstellung auf die Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers, zumal des bromreichen, aber den Centren für den Consum chemischer Producte zu fern liegenden Todten Meeres beschränkt war, hat sich seit seiner Auffindung in den Mutterlaugen der Stassfurter Abraumsalze eine Fundgrube aufgethan, deren Ausbeutung sich ganz dem Consum anzupassen im Stande ist. Trotz der Menge Brom, welche in Stassfurt gewonnen werden kann, ist dessen Darstellung für die dortige Kaliindustrie doch nur ein Nebenzweig, da bei seinem geringen Verbrauch und niederen Handelswerth die Herstellungskosten nur wenig hinter dem Preise, welchen es im Handel hat, zurückbleiben. Die Ausbeutung der Stassfurter Abraumsalze auf Brom datirt aus dem Jahre 1865, in welchem A. Frank diesen Industriezweig dort einführte, um sowohl der Concurrenz der Kelp- und Salinenkaliindustrie um so wirksamer

begegnen zu können, als auch in der Hoffnung, das Jod aus der Farbenindustrie zu verdrängen.

Als in Folge zu massenhafter Anlegung von Fabriken, welche die Ausbeutung der Abraumsalze bezweckten, eine Ueberproduction von Kalisalzen stattfand, sahen auch andere Fabriken sich veranlasst, zur Zugutemachung ihrer Mutterlaugen die Fabrikation von Brom aufzunehmen, ohne indessen nennenswerthe Resultate in dieser Richtung zu erlangen.

Reiche Bromquellen wurden auch in Amerika entdeckt und werden mit grossem Erfolge ausgebeutet. Das Product gelangt jedoch nicht als flüssiges Brom nach Europa, da die Schiffe es nicht leicht an Bord nehmen. Vielmehr wird es als Bromkalium ausgeführt. So bedeutend das in Nordamerika producirte Bromquantum ist, so entbehrt die Befürchtung, dass die Stassfurter Bromindustrie dadurch nennenswerth gedrückt werden möge, doch jeglichen Grundes. Denn während das Brom in Nordamerika als Hauptproduct gewonnen wird, spielt es in Stassfurt nur die Rolle eines Nebenproductes der Kaliumindustrie (E. Schering).

Der Verbrauch des Broms und seiner Verbindungen beruht jetzt auf der Anwendung, welche davon in der Medicin, der Photographie und der wissenschaftlichen Chemie gemacht wird. Die Hoffnung, seine Kohlenwasserstoffverbindungen an Stelle der entsprechenden Jodide in der Theerfarbenindustrie zur ausgedehnten Verwendung gelangen zu sehen, hat sich trotz des zeitweilig so bedeutend gesteigerten Preises des Jods nicht erfüllt. Zwar hat A. W. Hofmann [1]) ein Hinderniss, welches der Verwendbarkeit von Bromäthyl und Brommethyl zu dem angedeuteten Zwecke im Wege stand, die grosse Flüchtigkeit dieser Verbindungen nämlich, dadurch hinweggeräumt, dass er vorschlug, das bei weit höherer Temperatur (120°) siedende Bromamyl gleichzeitig mit Methylalkohol oder Aethylalkohol auf die zu methylirenden oder zu äthylirenden Farbbasen einwirken zu lassen, wobei Bromäthyl oder Brommethyl neben Amylalkohol gebildet wird; allein die geringe Reactionsfähigkeit der Bromide gegenüber den Jodiden, der geringere Glanz der mit Hilfe der Bromide gewonnenen Farben, die Schwierigkeit, in Folge der Flüchtigkeit des Broms dasselbe so vollständig wie das Jod wieder zu gewinnen, haben eine wirksame Concurrenz des Broms mit dem Jod auf diesem Felde bisher vereitelt. Indessen ist die Hoffnung noch nicht aufzugeben, dass bei weiter ausgedehnten Erfahrungen auch das Brom in der Farbenindustrie die von ihm erwartete Wichtigkeit erlangen werde, da auch jetzt noch einige englische und deutsche Fabriken ein Gemenge von Bromäthyl, welches etwa bei der Temperatur des Jodmethyls siedet, und Brommethyl zur Anwendung bringen. Jedenfalls wird dem

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. Chem. Ges. 1869, 441.

Berichterstatter von competenter Seite mitgetheilt, dass die tinctoriale Industrie in Huddersfield und in Barmen noch immer grosse Quantitäten Brom von Stassfurt bezieht. — Die Verwendung endlich, welche das Brom in der Form von Bromwasser als Desinfectionsmittel während des nordamerikanischen und des deutsch-französischen Krieges gefunden hat, ist ebenfalls eine beschränkte geblieben, obwohl sich mancherlei Vorzüge des Broms vor dem Chlorkalk herausgestellt haben. In Lazarethen zumal ist der Gebrauch des Broms als desinficirendes Agens mit viel weniger Unbequemlichkeiten für die Respirationsorgane der Kranken verknüpft, als sie das Chlor mit sich bringt.

Trotzdem, wie gesagt, das Brom in der Grossindustrie fast keine Anwendung findet, ist seine Production doch immerhin eine ziemlich bedeutende, wie aus den Angaben Chandler's [1]) hervorgeht, denen zufolge 1869 und 1870 allein in Nordamerika jährlich 62 500 Kg Brom gewonnen wurden (namentlich in Tarentum, Sligo, Natrona, Pomeroy, Ohio und Kanawha). Stassfurt producirte im Jahre 1873 20000 Kg, England und Frankreich zusammen etwa ebenso viel.

Nach dem Vorhergehenden kann es nicht befremden, dass auch über Methoden der Bromgewinnung wenig Neues zu berichten ist.

Für England liess sich Leisler [2]) ein Verfahren für Gewinnung von Brom (und Jod) patentiren, welches darin besteht, dass man unter Anwendung von Salzsäure und Kaliumbichromat in einer Blase aus Eisen, welche mit einem bleiernen oder thönernen Helm versehen ist, die bromhaltige Lauge zersetzt und das auftretende Brom mit Wasserdampf in einen mit Eisendrehspähnen beschickten Recipienten bläst. Hier bildet sich Bromeisen, welches sich in dem mit übergegangenen Wasser löst und entweder nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten in andere Brommetalle verwandelt oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat auf Brom verarbeitet werden kann. Zur Anwendung scheint dies Verfahren nie gelangt zu sein, da es sich wenigstens für Deutschland als zu kostspielig erwiesen hat.

Man schloss sich daher [3]) in Stassfurt der Methode der Bromgewinnung in den Salinen (Schönebeck, Artern, Neusalzwerke) an, welche in folgenden Operationen besteht. Die 35° B. starke, durch Erkalten von Chlorcalcium möglichst befreite Carnallit-Mutterlauge wird durch weiteres Eindampfen auf 40° B concentrirt. (Nach Frank darf man jedoch in der Concentration nicht so weit gehen, da in Folge der theilweisen Ueberhitzung der Lauge am Pfannenboden ein Verlust an Brom in Form von Bromwasserstoff unausbleiblich ist.) Beim Erkalten bis 25° krystallisirt dann eine Menge Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6 H_2O$) aus, und die nun bleibende Mutterlauge enthält

[1]) H. Chandler, Chem. News 1871. Nro. 586, 77. [2]) L. Leisler, Dingl. pol. J. CLXXIX, 386; Wagn. Jahresber. 1866, 179. [3]) F. Michel, Wagn. Jahresber. 1867, 194.

0·3 bis 0·5 p. C. Brom als Brommagnesium. Sie wird in einem Sandsteinapparat ähnlich denen, welche für die Chlorbereitung Anwendung finden, mit der entsprechenden Menge Braunstein und Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten eines Dampfstromes erhitzt. Die sich etwa eine Viertelstunde nach Beginn des Dampfeinleitens entwickelnden rothen Dämpfe werden in einem mit Wasser gekühlten bleiernen Schlangenrohr condensirt und in vorgeschlagenen Woulff'schen Flaschen als flüssiges Brom aufgefangen. Zur weiteren Reinigung wird das rohe Brom aus Glasretorten destillirt. Ein Sandsteinapparat kann innerhalb 24 Stunden sechs Mal beschickt werden. — Um das gewonnene Brom frei von Chlor zu haben, schüttelt man es mit einer Lösung von Bromkalium, aus welchem eine dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Brom in Freiheit gesetzt wird, während Chlorkalium entsteht. (Falières.)

Da Kühlröhren von Blei durch flüssiges Brom sehr rasch zerstört werden, wenngleich Bromdämpfe darauf nur wenig einwirken, so wendet Frank [1]) Kühlröhren aus Thon an. Um eine Scheidung des Broms von dem gleichzeitig auftretenden Chlorbrom zu erzielen, vermeidet er eine zu vollständige Abkühlung und leitet die flüchtigeren Producte, in welchen das Chlor enthalten ist, in ein mit Eisendrehspähnen oder Kalilauge beschicktes Gefäss. Das in der ersten Vorlage erhaltene Rohbrom wird dann zur vollständigen Reinigung durch fractionirte Destillation von noch beigemengtem Chlor und schwer flüchtigen organischen Bromiden, welche fast immer vorhanden sind, befreit.

Noch sind einige Methoden für die Darstellung der Bromide, der Alkali- und Erdalkalimetalle zu registriren. So rathen Henner und v. Hohenhausen [2]), behufs Darstellung von Bromcalcium, Brombarium, Bromstrontium die in Wasser vertheilten Hydrate mit Brom zu zersetzen, bis zum Entstehen von Krystallen einzudampfen und die Lauge mit Alkohol zu versetzen, wodurch der letzte Antheil bromsauren Salzes ausgefällt wird. Aus der Lauge gewinnt man das betreffende Bromid, und noch mehr durch Erhitzen des gebildeten Bromates mit Kohle.

C. Wendler [3]) schlägt vor, die Bromide der Erdalkalimetalle nach der erprobten Methode der Darstellung der betreffenden Jodide von Rud. Wagner durch Einwirkung von Brom auf die schwefligsauren Salze zu bereiten.

Boedeker stellt nach A. Faust [4]) die Bromsalze folgendermaassen dar: Bromschwefel wird aus 20 Thln. Schwefelblumen und 240 Thln. Brom bereitet und allmälig in eine aus 140 Thln. Aetzkalk gebildete Kalkmilch oder eine entsprechende Barytlösung gegossen. Der Bromschwefel zersetzt sich hier mit dem Erdalkalihydrat in Brommetall und

---

[1]) Privatmittheilung. [2]) Henner u. v. Hohenhausen, Dingl. pol. J. CLXXIII, 360; Wagn. Jahresber. 1864, 221. [3]) C. Wendler, Wagn. Jahresber. 1863, 291. [4]) A. Faust, Archiv d. Pharm. CLXXXI, 216; Wagn. Jahresber. 1867, 196.

schwefelsaures Salz. Letzteres wird von der Flüssigkeit getrennt, bei Anwendung von Kalk nach Zusatz von Alkohol. Die erhaltene Bromcalcium- oder Brombariumlauge kann nun entweder zur Gewinnung des gelösten Salzes oder zur Darstellung von Bromnatrium, Bromkalium oder Bromammonium dadurch benutzt werden, dass man sie mit den betreffenden Carbonaten oder Sulfaten ausfällt.

Um Bromnatrium zu gewinnen, stellt man nach Casthélaz [1]) zuerst Bromammonium durch Eintröpfeln von Brom in Ammoniakflüssigkeit dar und zersetzt dieses durch eine dem Brom äquivalente Menge kaustischen oder kohlensauren Natrons.

Endlich macht Falières [2]) darauf aufmerksam, dass man aus Bromkalium etwa vorhandenes Jod dadurch abscheiden könne, dass man die Lösung mit Brom schüttele.

Von allen hier angeführten Darstellungsmodificationen für die Bromide, zumal das am meisten gebrauchte Bromkalium, kommt im Grossen wohl keine in Anwendung. Vielmehr bedient man sich in der That entweder der Umsetzung zwischen Eisenbromürbromid und Kaliumcarbonat oder man leitet Bromdämpfe in Kalilauge und zersetzt das hier gleichzeitig mit dem Kaliumbromid entstehende bromsaure Kalium durch Glühen mit Kohlepulver. Zweckmässig übrigens wird die Darstellung von Bromkalium (und Eisenbromiden) gleich mit der Fabrikation des Broms verbunden. Schon seit dem Jahre 1867 condensirt Frank das Brom in drei Woulff'schen Flaschen, deren erste das (wenig gekühlte) flüssige Brom aufnimmt, während die zweite Bromkaliumlauge resp. Eisenbromürlauge, die dritte Kalilauge resp. Eisendrehspähne enthält. Die aus der ersten wenig gekühlten Vorlage entweichenden chlorhaltigen Bromdämpfe gehen durch die Bromidlösung, geben hier ihr Chlor ab, an dessen Stelle Brom aus den Bromiden tritt und gelangen als reines Brom in die in der dritten Vorlage enthaltenen Eisendrehspähne resp. Kalilauge, so dass hier sofort reine Bromverbindungen gewonnen werden.

Wie bereits erwähnt, wird ein grosser Theil des Bromkaliums aus Eisenbromürbromid dargestellt. Die Fabrikanten von Bromkalium haben nicht nothwendig, dieses Präparat unter Anwendung condensirten Broms selbst zu bereiten. Es wird vielmehr in den Stassfurter Bromfabriken selbst dargestellt und als teigartige Masse von 65 bis 70 p. C. Brom in den Handel gebracht. Da es in Steintöpfen, Blechgefässen, selbst Holzfässern verpackt werden kann, so eignet sich das Brom in dieser Form ganz vorzüglich für den Transport gegenüber der Kostspieligkeit der Verpackung und Gefahr bei der Versendung des freien flüssigen Broms.

[1]) Casthélaz, Monit. scientif. 1870, 65; Chem. News 1870, Nro. 532, 58; Nro. 547, 238, Wagn. Jahresber. 1870, 195. [2]) Falières, Wagn. Jahresber. 1872, 274.

Als gewissermaassen auch zu den Brompräparaten gehörig, mögen hier noch die künstlich hergestellten Salzgemische Erwähnung finden, welche neuerdings nach Maassgabe der Zusammensetzung der aus Mineralquellen erhaltenen Badesalze dargestellt werden. In Wien wurden beispielsweise Kreuznacher Mutterlauge und Mutterlaugensalz, Koesener, Wittekinder u. s. w. Badesalz durch Frank resp. die Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall zur Ausstellung gebracht.

Endlich mag an dieser Stelle noch der Maassregeln Erwähnung geschehen, durch welche es möglich ist, die in der Bromfabrikation beschäftigten Arbeiter vor dem nachtheiligen Einflusse des Broms zu schützen. Es hat sich in der That herausgestellt, dass bei Anwendung derselben keine Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter zu besorgen ist.

Vor allen Dingen ist natürlich bei der Auswahl der Arbeiter darauf zu achten, dass dieselben wohlausgebildete Respirationsorgane haben und keine Veranlagung zu asthmatischen Leiden oder catarrhalischen Affectionen besitzen. Demnächst ist den Arbeitern der Genuss von Spirituosen aufs Strengste zu untersagen, da die durch dieselben bedingte Reizbarkeit der Schleimhäute ausserordentlich gefährlich ist. Dagegen ist ihnen reichlicher Genuss fetter und schleimiger Speisen — Butter, Speck — neben im Uebrigen kräftiger Nahrung anzurathen.

Da es sich herausgestellt hat, dass sich die Arbeiter der ihnen zur Disposition gestellten Respiratoren nicht bedienen, höchstens beim Umgiessen grösserer Brommengen ein Tuch um Mund und Nase binden, so ist die wichtigste Aufgabe die Herstellung einer kräftigen Ventilation in allen Fabrikationsräumen. Durch diese ist es in Verbindung mti jenen diätetischen Maassregeln gelungen, in Stassfurt während der acht Jahre des Bestehens der dortigen Bromindustrie die Arbeiter gesund zu erhalten, so lange sie sich des Genusses von geistigen Getränken enthielten. (Frank.)

[Der Herausgeber dieses Berichtes hat bei einem Ausfluge nach Stassfurt in der jüngsten Zeit Gelegenheit gehabt, auch die Werkstätten der Frank'schen Bromfabrik zu besuchen und es sei ihm gestattet, dem vorstehenden, in grossen Zügen gefassten Aufsatze noch einige Ergebnisse seiner eigenen Beobachtung anzureihen, um das Bild auch im Einzelnen auszuführen.

Die Destillation der Brommutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure geschieht in grossen, würfelförmigen Steingefässen aus einem Stück, welche für den Fall des Springens mit Eisenstäben umgürtet sind. Durchschnittlich haben diese Gefässe eine Capacität von 3 cbm. In einiger Entfernung von dem Boden ist eine durchlöcherte Platte

von demselben Stein eingefügt, auf welcher der Braunstein in nussgrossen Stücken aufgeschichtet wird. Die Steinkufe ist durch eine wuchtige Platte von demselben Material geschlossen, welche mittelst eines über eine Rolle geschlungenen Seiles mit Gegengewicht gehoben wird. In dieser Platte sitzt ein dickes Steinzeugrohr für die Einführung von Wasserdampf; sie ist überdies mit einem Mannloch sowie mit einer Oeffnung zum Eingiessen der Bromlauge und der verdünnten Schwefelsäure versehen und hat ferner eine Oeffnung, durch welche die in Freiheit gesetzten Bromdämpfe entweichen können.

Nur wenige Steine eignen sich für die Construction dieser Destillirgefässe. Als man die Bromfabrikation in Stassfurt begann, hatte man in der That grosse Noth, die rechte Sorte zu finden. Fast alle versuchsweise angewendeten Steine liessen nach einiger Zeit die Chlormanganlösung durchsickern und mussten zur Beseitigung dieses Uebelstandes getheert werden. Allein hierdurch entstand der andere Nachtheil, dass durch Umwandlung der Theerkohlenwasserstoffe in Bromsubstitute erhebliche Mengen von Brom verloren gingen und das Brom selbst verunreinigt wurde. Dr. Frank schätzt den Verlust für jede neue Theerung auf beiläufig 50 Kg Brom. Neuerdings hat man in der Nähe der Porta Westphalica einen Stein gefunden, welcher dieser kostspieligen Vorbereitung nicht bedarf und direct angewendet werden kann. Nichtsdestoweniger ist der hohe Preis dieser Steinkufen Veranlassung gewesen, dass man seit einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt ist, Destillationsgefässe aus grossen Schieferplatten zusammenzusetzen, welche mittelst eiserner Bänder zusammengeschraubt werden. Zu endgültigen Ergebnissen haben diese Versuche noch nicht geführt.

Die Bromlaugen befinden sich in einem grossen, über den Destillirgefässen gelegenen Reservoir, in welchem sie durch eine Dampfspirale vorgewärmt werden können. Der Stand der Lauge wird durch einen Schwimmer angezeigt: an demselben ist ein Seil befestigt, welches sich über eine Rolle schlingt und am anderen Ende ein über eine Scala gleitendes Gewicht trägt, so dass der Arbeiter bei der Beschickung der Destillirgefässe nur den Weg dieses Gewichtes zu beobachten hat.

Der Steindeckel schliesst durch sein eigenes Gewicht, kann aber durch aufgelegte Gewichte noch weiter beschwert werden; die Fugen sind überdies mit plastischem Thon verstrichen. Der Deckel wird, wie bereits bemerkt, durch ein Gegengewicht gehoben, aber nur dann, wenn der Apparat von Neuem mit Braunstein gefüllt wird. Die Füllung beträgt etwa 4 Ctr., welche Quantität für eine ganze Reihe von Operationen ausreicht. Nicht alle Braunsteinsorten taugen für diesen Zweck, mittelhartes Mineral eignet sich am besten. Die übrige Beschickung sowohl mit Bromlauge als auch mit Schwefelsäure erfolgt durch eine der kleinen Oeffnungen in dem Steindeckel, welche unmittelbar nach dem Einfüllen durch einen mit Eisengewichten beschwerten Thonballen geschlossen

wird. Sobald der Apparat in geeigneter Weise „verpackt" ist, lässt man den Wasserdampf einströmen und alsbald entweichen reichliche Mengen von Bromdämpfen durch das in die zweite Oeffnung der Steinplatte eingefügte Bleirohr, welches nach einer von kaltem Wasser umspülten Serpentine führt, in welcher sich das Brom verdichtet. Die ursprüngliche Bleiserpentine ist längst durch einen Apparat von Steinzeug ersetzt worden. Anfangs wurden die ausgezeichneten aber sehr theuern Steinzeugschlangen der englischen Fabrik „Lambeth Potteries" angewendet, jetzt bedient man sich deutscher Apparate und es werden zumal die von der Firma Jannasch in Bernburg gelieferten sehr geschätzt. Das untere Ende der Steinzeugserpentine mündet mittelst eines gebogenen Glasvorstosses in die mittlere Tubulatur einer grossen dreihalsigen Woulff'schen Flasche von beiläufig 8 l Capacität, in welcher sich Brom und Bromwasser ansammeln. In die eine seitliche Tubulatur ist ein verschiebbarer Glasheber befestigt, mit Hilfe dessen das Bromwasser in Krüge von Steinzeug entleert werden kann; von der anderen Tubulatur geht ein gebogenes Glasrohr bis auf den Boden eines nach oben sich conisch erweiternden Eisengefässes, welches mit Wasser und Eisenbohrspähnen gefüllt ist. Bromdämpfe, welche sich in der Flasche nicht verdichtet haben, werden von dem Eisen fixirt. Das so gebildete unreine und chlorhaltige Eisenbromid wird, ebenso wie das abgehobene Bromwasser bei der nächsten Operation wieder in die Destillirgefässe gegeben.

Bei der Destillation entwickelt sich im Anfang fast nur Brom, in den letzten Stadien der Operation kommt zuerst Chlorbrom und endlich, wenn kein Brom mehr in dem Apparate vorhanden ist, reines Chlor. Herr Dr. Frank hatte die Güte, zur Instruction des Verfassers eine Operation zu Ende führen zu lassen, so dass die drei verschiedenen Phasen des Processes, durch die Farbe des Gases in dem Glasvorstosse leicht zu unterscheiden, zur Anschauung kamen. In dem regelmässigen Fabrikbetrieb geht man indessen höchstens bis zur beginnenden Entwickelung von Chlorbrom. Der Arbeiter in den Bromwerkstätten erhält ausser seiner Löhnung noch eine Prämie auf das abgelieferte Brom; es liegt daher in seinem Interesse, eine möglichst grosse Anzahl von Operationen auszuführen und da die Bromlauge in genügender Menge zur Verfügung steht, so unterbricht er die Operation, sobald die Destillation des Broms erlahmt; auch ist die Menge der Schwefelsäure, welche man einfliessen lässt, so berechnet, dass sie eben noch für die Freimachung der in einer Beschickung enthaltenen Brommenge ausreicht. Hiernach sollte das gewonnene Brom eigentlich kein Chlor enthalten. In der Praxis findet man aber, dass sich offenbar wegen unvollkommener Mischung der in Wirksamkeit tretenden Agentien auch schon in den früheren Stadien der Destillation Chlorbrom entbindet. Auffallend ist auch die erhebliche Menge von Säure (Salzsäure ?) welche gegen das

Ende der Operation auftritt und in dem Eisengefässe eine so reichliche Wasserstoffentwickelung bedingt, dass die Masse in demselben stark aufschäumt. Um Verlust durch Ueberlaufen zu vermeiden, ist in einer Entfernung von einigen Centimetern unterhalb des oberen Randes des Eisengefässes eine breite geschweifte Krämpe angegossen, in welcher sich die überschäumende Flüssigkeit sammelt, um durch eine seitliche Ansatzröhre in einen Krug von Steinzeug abzufliessen.

Eine Operation, welche beiläufig zwei Stunden in Anspruch nimmt, liefert von 2·0 bis 2·5 Kg Brom. Die beiden Bromlaboratorien in Stassfurt und Leopoldshall sind so eingerichtet, dass sie im Stande sind, in 24 Stunden 500 Kg fertigzustellen, doch wurde bisher ein so grosses Quantum nie fabricirt.

Von ganz besonderem Interesse sind die Vorrichtungen für die Ventilation der Bromwerkstätten. Der kritische Moment ist der der Entleerung der Manganlaugen aus den Steinkufen, da diese Flüssigkeit immer noch eine reichliche Menge von Brom- und Chlordämpfen aushaucht. Aber diese Operation vollzieht sich ohne die allergeringste Belästigung des Arbeiters. Längs der Reihe der Destillirgefässe läuft ein gemauerter Canal hin, durch welchen der grosse Schornstein der Fabrik einen mächtigen Luftstrom in entgegengesetzter Richtung zur ablaufenden Lauge hindurchzieht. Der Canal liegt so, dass die Abflussöffnungen der Steinkufen in denselben münden. Vor jeder Kufe befindet sich in der Verdachung des Canals ein Schieber, welchen man auszieht, wenn der Zapfen ausgeschlagen werden soll. Der Zug ist so mächtig, dass selbst, wenn der Schieber nicht alsbald wieder geschlossen wird, der Arbeiter gleichwohl von den Dämpfen, die sich aus der ausströmenden Manganlauge entwickeln, nicht im Entferntesten behelligt wird. Die Werkstätten riechen unverkennbar nach Brom, allein der Geruch ist weit schwächer, als er beim Bromiren organischer Substanzen des Oefteren in unseren wissenschaftlichen Laboratorien verspürt wird.

Das Rohbrom enthält, wie bereits bemerkt, stets etwas Chlor, selbst wenn man, wie dies in Stassfurt geschieht, die Woulff'sche Flasche gegen das Ende der Operation hin sich etwas erwärmen lässt, um das flüchtige Chlorbrom in die Eisenspähne zu jagen. Es muss daher noch einer Rectification unterworfen werden. Diese geschieht in Glasretorten von beiläufig 15 l Inhalt, deren Hälse in von kaltem Wasser umspülte gläserne Vorlagen eingekittet sind. Eine jede Retorte sitzt in einer besonderen Sandcapelle, damit, wenn eine Retorte springt — und derartige Unfälle können nicht vermieden werden — der Schaden möglichst beschränkt bleibt. Nur eine kleine wässerige Fraction ist chlorhaltig: sie wird entfernt und wieder mit in die Steinkufen gegeben. Die Rectification nimmt etwa 24 Stunden in Anspruch. Die Atmosphäre in dem Rectificationsraume, da jeder Luftzug sorgfältig vermieden werden muss, ist angreifender, als in den Destillationslocalen. Indessen hat der Arbeiter

den Raum nur periodisch zu betreten. Ueberdies sind besondere Vorrichtungen vorhanden, welche ihm gestatten, das Brom sowohl aus den Woulff'schen Flaschen in die Retorten als auch aus den Vorlagen in die zur Versendung bestimmten Gefässe überzugiessen, ohne dass er von den Bromdämpfen, welche sich bei diesen Operationen reichlich entwickeln, getroffen wird. Das Umgiessen geschieht in Holzkästen, durch welche der grosse Fabrikschornstein einen heftigen Luftstrom hindurchsaugt. Die Arbeiter erlangen aber bald in diesen Manipulationen eine solche Gewandtheit und Sicherheit, dass sie sich damit begnügen, die Respirationsorgane mit einem feuchten Tuche zu verbinden und verschmähen es oft der ihnen gebotenen Ventilationsvorrichtungen sich zu bedienen.

Das Brom wird in Stassfurt in starken Glasflaschen von 2·5 Kg versendet. Die gut eingeriebenen Stöpsel werden mit Schellack vergossen, dann mit Thonkitt lutirt und mit Pergamentpapier verbunden. 4 oder 12 solcher Flaschen werden in einer Kiste verpackt. A. W. H.]

Jod.

Die schnelle Verbreitung, welche die mit Hilfe der Kohlenwasserstoffjodide dargestellten prachtvollen violetten, blauen und grünen Theerfarbstoffe gefunden haben, ist Veranlassung gewesen, dass der Bedarf an Jod sich in den letzten Jahren um ein Bedeutendes gesteigert hat. Mit diesem Wachsthum des Consums konnte die Production von Jod aus nahe liegenden Ursachen nicht gleichen Schritt halten, was nothwendigerweise eine bedeutende Steigerung des Handelswerthes dieses in der Natur verhältnissmässig in nur geringer Menge auftretenden Körpers zur Folge hatte. Seine Kostbarkeit wurde noch dadurch vermehrt, dass die Hauptquellen für seine Gewinnung, die Tangaschen Englands und Frankreichs (Kelp, Varec), für die Producenten bedeutend an Rentabilität verloren haben. Denn während früher diese Tangaschen einen bedeutenden Theil des Bedarfs an Kalisalzen zu decken hatten, ist seit der Ausbeutung der bekannten Stassfurter Abraumsalze die Gewinnung der Kaliumverbindungen aus Seetangaschen so wenig lohnend geworden, dass der dadurch bewirkte Ausfall in der Rentabilität der Kelpindustrie auf das so sehr begehrte Jod geschlagen werden musste [1]). Die Hoffnung, den durch die erwähnten Ursachen erhöhten

[1]) Einem Briefe von Hrn. Edw. Stanford in Glasgow an Hrn. Prof. A. W. Hofmann zufolge kostete 1863 die Tonne Chlorkalium 21 £ 13 s., in den 10 folgenden Jahren im Durchschnitt 15 £. 15 s.; jetzt kostet die Tonne 7 £. 10 s. Diesem Sinken im Preise entspricht eine Preissteigerung beim Jod: 1863 kostete die Unze $4\frac{1}{4}$ d., im Durchschnitt der folgenden 10 Jahre 7 d., jetzt dagegen ist der Preis für die Unze 1 s. 3 d.

Handelswerth des Jodes dadurch wieder sinken zu sehen, dass man in dem letzten Jahrzehnt angefangen hat, eine neue Quelle für dasselbe, die Mutterlaugen des Chilisalpeters auszubeuten, hat leider nicht die erwartete Erfüllung gefunden, da die Gewinnung von Jod aus Chilisalpeter nur wenig zugenommen hat, ja einige Raffinerien, welche die Ausbeutung ihrer jodhaltigen Mutterlaugen begonnen hatten, dieselbe wieder aufgegeben haben [1]). Auf der anderen Seite hat die Farbenindustrie weitgreifende Versuche gemacht, Wege aufzufinden, auf denen sie der Verwendung des Jods entrathen könnte. Ist ihr nun auch der Versuch, das Brom dem Jod zu substituiren, nicht gelungen (siehe Brom), so ist man in neuester Zeit auf anderen Wegen dennoch dahin gelangt, die prachtvollsten violetten, blauen und grünen Theerfarben ohne Jod darzustellen. Dessenungeachtet hat sich der Preis des Jodes bisher nicht bedeutend gemindert, da die Verfahren, die betreffenden Farben ohne Jod darzustellen, noch keineswegs von allen Etablissements angenommen worden sind.

Ausser in der Farbenindustrie findet das Jod Verwendung in der wissenschaftlichen Chemie, für welche dieser Körper von enormer Wichtigkeit geworden ist; ferner in der Photographie und der Medicin.

Von Quellen, welche der Jodproduction in neuerer Zeit erschlossen worden sind, ist bereits der Mutterlaugen des Chilisalpeters Erwähnung gethan worden. Andere von irgend erheblicher Ergiebigkeit hat man nicht entdeckt. Zwar weist Leuchs [2]) nach, dass der Gichtstaub der Eisenhohöfen neben anderen löslichen Salzen auch Jodverbindungen enthält. So fand er im Gichtrauch der Rosenberger Hütte bei Sulzbach 0·034, der Komoraner Hütte bei Herzowitz 0·042, der Kreuzthaler Hütte 0·146 pr. Mille Jod und berechnete, dass man auf der erstgenannten Hütte jährlich $35^1/_2$ Pfd. Jod gewinnen könnte. Allein selbst für den unwahrscheinlichen Fall, dass sich dieses Vorkommen gewinnbringend verwerthen liesse, würde die dadurch zu erwartende Gesammtproduction doch immerhin eine nur ganz unbedeutende sein.

Was die Gesammtproduction des Jodes anbetrifft, so sind wenige Zahlenangaben bekannt geworden, aus denen sich ein Schluss auf die Höhe derselben ziehen liesse. Weitaus die grösste Menge wird in England und Frankreich gewonnen. Im Jahre 1871 belief sich das in Grossbritannien producirte Quantum auf 114 799 Pfd., wovon $^9/_{10}$ auf

---

1) Nach Privatmittheilungen des Hrn. E. Schering ist jedoch die Jodproduction aus den Salpetermutterlaugen in neuester Zeit wieder in der Zunahme begriffen. Eine Peruanische Salpeterraffinerie, welche das Jod mittelst sauren schwefligsauren Natriums und Kupfersulfat als Kupferjodür abscheidet, hat beispielsweise im Jahre 1873 15 000 Kg Jodkupfer in den Handel gebracht und wird ihre Production im laufenden Jahre auf 50 000 Kg Kupferjodür, entsprechend 30 000 Kg Jod steigern.

2) Leuchs, Deutsch. Industr.-Ztg. 1868, 408; Wagn. Jahresber. 1868, 15.

Glasgow kommen. Die eine der dort arbeitenden Fabriken (W. Paterson) stellte im Jahre 1867 allein 112 000 Pfund hiervon dar [1]) In Frankreich wurden im Jahre 1867 55 600 Kg gewonnen, also etwas weniger als in England.

Aus Chilisalpeter wurden im Jahre 1868 in Tarapaca täglich 40 Kg (Balard), entsprechend einer Jahresproduction von 290 bis 300 Ctnr., gewonnen. Dieses Quantum mag sich indessen noch bedeutend reduciren, wenn man bedenkt, dass Sticht [2]) in einer Probe chilenischen Jods nur 50 p. C. Jod fand.

In den Methoden der Jodgewinnung hat sich trotz mancherlei Vorschlägen, dieselben zu verbessern, wesentlich nicht viel geändert.

In dem Berichte zur Londoner Ausstellung 1862 beschreibt A. W. Hofmann das damals mit Eifer aufgenommene, auch von der Jury prämirte Verfahren der Ausnutzung der Tange von Stanford, welches darin besteht, dass man die Fucusarten destillirt und sowohl die hierbei auftretenden Destillationsproducte als die zurückbleibende Kohle mit ihren Aschenbestandtheilen zugute macht. Nach diesem Verfahren wurden aus 20 000 Ctrn. Tang 12 860 l Brenzöle, 31 000 cbm Leuchtgas und 26 Ctr. Jod neben anderen weniger wichtigen Producten gewonnen [3]). Allein trotz des günstigen Prognostikons, welches Fachkenner dieser Methode bei ihrem Bekanntwerden glaubten stellen zu dürfen, hat sich dieselbe augenscheinlich in der Praxis nur wenig bewährt. Die Klippe, an welcher das Verfahren gescheitert ist, war der schwierige und kostspielige Transport der Algen, in denen bei geringem Gehalt an festen Stoffen immer eine bedeutende Menge von Wasser befördert werden musste. Zwar hat Moride [4]) versucht, jene Methode zu verbessern, indem er vorschlug, die Tange mittelst tragbarer Oefen am Fundorte zu rösten, um ihr Gewicht zu vermindern, allein man hat seitdem nichts weiter von der Destillation der Tange und aus deren Kohle dargestelltem Jod gehört.

Die Methode der Gewinnung des Jods aus den Kelpmutterlaugen ist dieselbe, längst bekannte geblieben, es ist daher über sie kein Wort zu verlieren. Neue Verfahrungsarten, welche vorgeschlagen worden sind, haben nichts in der Darstellungsweise ändern können. Von diesen zum Vorschlag gekommenen Methoden sei die von Lauroy erwähnt [5]). Derselbe sättigt die Mutterlauge des Varec mit Salzsäure, entfernt den dadurch entstehenden Niederschlag und leitet in die klare Flüssigkeit salpetrige Säure und Untersalpetersäure. Dadurch wird Jod gefällt, während die gleichzeitig vorhandenen Bromide nicht zersetzt werden.

---

[1]) Deutsch. Industr.-Ztg. 1867, 8. [2]) Sticht, Wagn. Jahresber. 1869, 221. [3]) Wagn. Jahresber. 1864, 186 (aus Journal de chim. médic.). [4]) Moride, Compt rend. LXII, 1002; Monit. scientif. 1866, 445. [5]) Lauroy, Monit. scientif. 1868, 1042.

Die Methode der Jodgewinnung aus Chilisalpeter-Mutterlaugen, welche auf Veranlassung von Thiercelin in der Fabrik der Société nitrière in Tarapaca anfänglich befolgt wurde, und nach welcher, wie bereits erwähnt, im Jahre 1868 dort täglich 40 Kg Jod producirt wurden, ist kurz folgende: Die in der Mutterlauge enthaltene Jodsäure wird durch die genau hinreichende Menge schwefliger Säure reducirt. Das dadurch gefällte Jod bringt man in ein grosses Thongefäss mit durchlöchertem Boden auf ein Sandfilter, welches den grössten Theil der das Jod durchtränkenden Salzlösung ablaufen lässt. Hierauf wird es mit irdenen Löffeln in einen dickwandigen Kasten aus Gyps geschöpft, welcher den Rest der vorhandenen Flüssigkeit schnell aufsaugt. Das so gewonnene rohe Jod wird entweder in diesem Zustande in den Handel gebracht, oder zuvor der Sublimation unterworfen. Später wendete Thiercelin zum Fällen des Jodes salpetrige Säure an, welche er durch Anzünden eines Gemisches von 5 Thln. Natronsalpeter und 1 Thl. Kohle gewann (Verfahren von Duhamel zur Darstellung von Soda).

Endlich theilt G. Langbein mit, dass er in den Officinen des Hauses Gildemeister & Co. das Jod nach einer anderen Methode als der von Thiercelin vorgeschlagenen gewinne, da letztere das neben der Jodsäure als Jodnatrium vorhandene Jod unberücksichtigt lasse. Dieser Vorwurf trifft aber die zuletzt mitgetheilte Methode von Thiercelin nicht, da Jodwasserstoff von salpetriger Säure mit der grössten Leichtigkeit zersetzt wird.

Der Verbindungen des Jods finden in der Grossindustrie nur wenige Verwendung und werden von derselben nur in geringer Menge producirt. Vorschläge, welche für verbesserte Darstellungsweisen gemacht worden sind, haben also auch nur ein beschränktes Interesse und können daher an diesem Orte nur flüchtig Erwähnung finden.

Für Darstellung von Jodkalium, Jodcalcium, Jodlithium empfiehlt Liebig [1]) durch Wechselwirkung zwischen amorphem Phosphor, Jod und Wasser eine Lösung von Phosphorsäure und Jodwasserstoff darzustellen und die saure Flüssigkeit durch Aetzbaryt zu sättigen. Während phosphorsaures Barium niederfällt, bleibt Jodbarium in Lösung, aus welchem sich nun durch Fällen mittelst eines Sulfats (Pettenkofer) ein beliebiges lösliches Jodid darstellen lässt. Zur Darstellung von Jodcalcium wäre die Säure durch Kalkmilch zu sättigen.

Rud. Wagner [2]) empfiehlt die Jodide durch Zersetzung schwefligsaurer Salze mittelst Jod darzustellen. Hierzu eignet sich namentlich schwefligsaures Barium, welches in Wasser vertheilt bei der Behandlung mit Jod als *Blanc fixe* zu verwerthendes schwefelsaures Barium und Jod-

---

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 222; Wagn. Jahresber. 1862, 257. [2]) Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1862, 235; Wagn. Jahresber. 1862, 261.

barium liefert. Einfacher übrigens ist offenbar die in der Praxis längst zur Anwendung gekommene Methode, das durch Reduction aus schwefelsaurem Barium darstellbare Schwefelbarium durch Jod zu zersetzen.

Fluor.

Das Fluor, von welchem man eine Zeit lang hoffte, dass seine Verbindungen einer bedeutenden technischen Verwendbarkeit entgegengingen, hat den von ihm gehegten Erwartungen in keiner Weise entsprochen. Viele Versuche, die bis zum Jahre 1867 gemacht worden sind, ihm einen hervorragenden Platz in der chemischen Industrie zu verschaffen, haben sich in der Folge als gescheitert erwiesen. Unter andern erinnere man sich der Vorschläge, welche Weldon[1]) machte, mit Hilfe von Flusssäure Soda darzustellen. Nach ihm soll man eine Lösung von Glaubersalz mittelst Flusssäure zersetzen, welche durch Erhitzen eines Gemenges von Fluormagnesium und Schwefelsäure oder durch Zersetzung von Fluornatrium mittelst überhitzten Wasserdampfes erhalten wird. Das Glaubersalz wird dadurch in saures schwefelsaures Natrium, welches in Lösung bleibt, und Fluornatrium, welches sich ausscheidet, gespalten. Das gebildete Fluornatrium wird entweder durch überhitzten Wasserdampf in Flusssäure und Natriumhydrat oder mit Magnesia in Natriumhydrat und Fluormagnesium umgesetzt. Die hierfür nothwendige Magnesia wird dadurch gewonnen, dass man Kochsalz mit Bittersalz ($Mg\,SO_4 + H_2\,O$) glüht, wodurch Magnesia, Salzsäure und Glaubersalz entsteht, welches letztere, wie oben erwähnt, zur Darstellung des Fluornatriums dient. Das durch Zersetzung des Fluornatriums mit Magnesia gebildete Fluormagnesium dient zur Darstellung von Flusssäure, indem es mit dem im ersten Process erhaltenen sauren schwefelsauren Natrium gemengt erhitzt und dadurch in schwefelsaures Magnesium, Glaubersalz und Fluorwasserstoff zersetzt wird, welcher letztere wieder zur Zersetzung von Glaubersalz verwendbar ist. Hiernach werden alle zur Umwandlung des Kochsalzes in Soda dienenden Materialien regenerirt und nur Kochsalz und Brennstoff wirklich verbraucht. Nach dem Erfinder sollte der Aufwand an Apparaten, Feuermaterial u. s. w. geringer sein, als bei dem Sodaprocess von Le Blanc. — Als kürzeres Verfahren schlägt Weldon vor, Kochsalz mittelst sauren schwefelsauren Natriums in der Glühhitze in Glaubersalz und Salzsäure umzusetzen, das Glaubersalz in Wasser gelöst durch Flusssäure in Fluornatrium und saures schwefelsaures Natrium zu spalten und aus dem Fluornatrium die Flusssäure durch überhitzten Wasserdampf wiederzugewinnen, wodurch zugleich als Endproduct

[1]) Weldon, Dingl. pol. J. CLXXXII, 228.

dieser Kette von Umbildungen Natronhydrat gewonnen wird. Trotz der versprochenen Rentabilität dieser Processe hat sich keiner derselben Eingang in die Praxis verschaffen können.

Als interessante Thatsache rufe man sich übrigens ins Gedächtniss zurück, dass auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1867 durch Tessié du Motay grosse Quantitäten von Kieselfluornatrium, Kieselfluorbarium, Soda und Aetznatron, als Producte ausgestellt waren, welche der Anwendung im Grossen gewonnenen Fluorsiliciums und Kieselfluorwasserstoffs ihre Entstehung verdankten. Der zu diesem Behufe dienende Siliciumfluorwasserstoff war mit Zugrundelegung der Beobachtungen von Bredberg (1829) und Berthier (1835) nach einem von F. Bothe [1]) im Detail ausgearbeiten Verfahren durch Einschmelzen von Kieselsäure, Flussspath und Kohle in einem Hohofen und Auffangen des in den Gichtgasen enthaltenen Fluorsiliciums in Wasser dargestellt worden [2]).

In neuester Zeit endlich haben Christy und Bobrownicki [3]) in England ein Patent auf die Gewinnung von Ammoniak aus ammoniakalischen Wassern mittelst Kieselfluorwasserstoffs genommen. Sie fällen aus diesen Wassern mittelst Kieselflusssäure das Ammoniak und zersetzen den Niederschlag ohne Anwendung von Wärme durch Aetzkalk. Ob diesem Versuche, eine Siliciumverbindung in der chemischen Grossindustrie zur Anwendung zu bringen, ein besseres Schicksal bestimmt sein wird als allen vorhergehenden, mag der Erfolg in späterer Zeit lehren. Jedenfalls wird dem letzterwähnten Vorschlage seit 5 bis 6 Jahren zum ersten Mal wieder in der technisch-chemischen Literatur Erwähnung des Fluors gethan.

Die Anwendungen der Fluorverbindungen scheinen in der That von einem eigenen Unstern bedroht zu sein. Selbst die Verwerthung der Flusssäure als Aetzmittel für Glas, welche vor Concurrenz bisher sicher schien, dürfte in neuester Zeit in Folge einer amerikanischen Erfindung bedeutende Einschränkungen erfahren. B. C. Tilghmann [4]) bedient sich nämlich zum Aetzen sowohl von Glas als irgend welchem spröden Material eines mit Heftigkeit auf die Fläche des betreffenden Gegenstandes geschleuderten Sandstrahles. Demselben wird die Geschwindigkeit entweder durch bewegte Luft, oder, namentlich im Fall bedeutendere Wirkungen erzielt werden sollen, durch einen Dampfstrahl ertheilt. Letzterer durchströmt eine Hülse von etwa 10 mm Bohrung, in deren Achse sich das etwa 3·7 mm weite Sandzuführungsrohr be-

---

[1]) Bothe, Wagn. Jahresber. 1868, 265. [2]) Ausführlicheres über Versuche, die Kieselfluorwasserstoffsäure der Industrie dienstbar zu machen, ist in dem Artikel Kieselsäureverbindüngen mitgetheilt. [3]) Ber. Chem. Ges. 1873, 1322. [4]) B. C. Tilghmann, Das Sandblasverfahren zum Schneiden harter Körper.

findet. Durch die Gewalt des durchströmenden Dampfes wird aus dem inneren Rohre der Sand herausgerissen und auf die zu ätzende Fläche geschleudert. Während spröde Materialien von dem so hervorgebrachten Sandstrahl corrodirt werden, setzen elastische oder zähe Körper der reibenden Gewalt des Sandes einen ungleich grösseren Widerstand entgegen. Es ist daher möglich, bei Anwendung von Schablonen aus Kautschuk, Schmiedeeisen u. s. w. beliebige, den freigelassenen Stellen der Schablone entsprechende Figuren zu ätzen. Die Wirkung des bewegten Sandes ist, wie man Gelegenheit hatte, sich auf der Wiener Ausstellung durch den Augenschein zu überzeugen, eine ganz erstaunliche. Nicht nur werden Verzierungen, Buchstaben auf Glas in der kürzesten Zeit geätzt, sondern man vermag auch bei Anwendung eines Dampfdruckes von 7·3 Kg auf den qcm in der Minute 27 cbcm Granit, 72 cbcm Marmor, 179 cbcm Sandstein hinwegzunehmen, so dass es möglich ist, dadurch bei der Herstellung steinerner Ornamente einen Theil der Arbeit des Meissels zu ersparen. Selbst Materialien, welche weit härter sind als Sand, unterliegen den Angriffen des letzteren. So wurde bei einer Dampfspannung von 21·9 Kg auf den qcm binnen 25 Minuten ein Korund von 39 mm Dicke durchbohrt.

Wichtig verspricht auch die Wirkung des Sandstrahles für die Vervielfältigung von Zeichnungen unter Mithilfe der Photographie zu werden. Werden nämlich Negative auf Glasplatten copirt, welche mit der zur Darstellung der sogenannten Kohlebilder dienenden Chromsäure-Leimlösung überzogen sind, so bilden die nach dem Abwaschen der belichteten Platte stehenbleibenden Partien des Leimüberzuges eine Schablone, welche gestattet, die entblössten Stellen des Glases mittelst des Sandstrahles zu ätzen. Copirt man statt auf eine mit Chromsäure-Leimlösung überzogene Glasplatte auf einen ebenso präparirten Harzkuchen, so lässt sich mittelst des Sandstrahles aus diesem eine Matrize herstellen, deren galvanoplastischer Abdruck zur Wiedergabe der Photographie dienen kann.

Dass sich einem solchen Rivalen gegenüber die Flusssäure als Aetzmittel, namentlich wo es sich um Corrosion grösserer Flächen, überhaupt um bedeutende Effecte handelt, nicht wird behaupten können, liegt auf der Hand. Nur wo zarte und scharfe Zeichnung, wie etwa beim Graduiren von Messinstrumenten, erforderlich ist, wird man des Fluorwasserstoffs nach wie vor nicht entbehren können.

Von den Auszeichnungen für Chlor-, Brom- und Jodpräparate auf der Wiener Weltausstellung sind hier nur die den beiden letzten Classen ertheilten aufgeführt; die für Chlorpräparate gegebenen sind des Zu-

sammenhangs der Chlor- mit der Sodaindustrie halber unter den Auszeichnungen für Producte der Sodaindustrie verzeichnet.

Die den Firmen beigefügten eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf den österreichischen Generalkatalog; die Motivirung der Auszeichnung ist der officiellen von der österreichischen Generalcommission veröffentlichten Liste [1]) entnommen, welche wir auch für die Rechtschreibung der Personen- und Ortsnamen verantwortlich machen müssen.

Fortschrittsmedaille.

Frankreich.

Cournerie u. fils u. Co.,	*Cherbourg*	[161 Sp.]	Gewinnung von Brom u. Jod aus Seepflanzen.
Tissier ainé u. fils,	*Conquet,*	[185 Sp.]	Gewinnung von Brom u. Jod aus Seepflanzen.

Verdienstmedaille.

Frankreich.

Carof, A. u. Co.,	*Ploudalmézeau,*	[157 Sp.]	Jod, Chemikalien.
Morio, Ch.	*Vannes,*	[27]	Jod, Chemische Producte.
Paisant, L.	*Pont L'Abbé,*	[177 Sp.]	Jod, Chemikalien.
Société anonyme de produits chimiques	*Granville,*	[164]	Jod.

Anerkennungsdiplom.

Frankreich.

Le Gloark, C. u. fils	*Morbihan, Saint-Pierre-Quibron,*	[169]	Jod.
Mazé-Launay, A. u. Pellieux	*Guipava,*	[172 Sp.]	Jod.
Mieuch, Adolf	*Tréguier,*	[175]	Jod.

Italien.

Conti, Aristide	*Castrocaro bei Florenz,*	[28]	Jod.

Vergl. auch die Auszeichnungen für: „Chemische Präparate“ und für: „Pharmaceutische Präparate“.

---

[1]) Amtliches Verzeichniss der Aussteller, welchen von der internationalen Jury Ehrenpreise zuerkannt worden sind. Zweite revidirte Ausgabe. Wien. Verlag der General-Direction. 1873.

Die Schwefelindustrie Siciliens.

Aus dem Berichte des Bergingenieurs **Lorenzo Parodi** [1]) im Auszuge mitgetheilt

von

Dr. Angelo Barbaglia,

Professor der Chemie am Iustituto Tecnico zu Rom.

Aus dem Italienischen von **A. W. H.**

Der Schwefel ist ein weitverbreitetes Element, welches sich sowohl im freien als auch im gebundenen Zustande unter den mannichfaltigsten Formen in der Natur vorfindet. Im freien Zustande bildet er reiche Lager, welche sich in zwei Classen theilen lassen, nämlich Lager, die zu Tage treten (*solfatare*), d. h. schwefelgetränkte Erdschichten verschiedener Dicke (6 bis 10 m) in der Umgebung erloschener Vulcane, und Lager, welche in der Tiefe liegen (*solfare*) und in denen der Schwefel so innig mit dem sedimentären Gestein durchsetzt ist, dass er bergmännisch gewonnen werden muss. Die letztgenannten Lager sind die wichtigsten, weil sie nahezu die ganze Menge des in dem Handel vorkommenden Schwefels liefern.

Geologie. Die bedeutendsten Schwefellager sind diejenigen Italiens. Auf dem Continente sind es zumal die in der Romagna, welche jährlich 120 000 Quintale Schwefel produciren, die von Latera in der Provinz Viterbo und die von Scrofano. Auch in den Provinzen Volterra, Grosseto und Avellino sind in letzter Zeit neue Schwefellager aufgefunden worden. Das eigentliche Vaterland des Schwefels aber ist Sicilien; seine Lagerstätten erstrecken sich über einen grossen Länderstrich der Insel, welcher südlich von der Gebirgskette delle Madonie begrenzt ist und fast das ganze Gebiet der Provinzen Caltanisetta und Girgenti, sowie einen Theil der Provinz Ca-

---

[1]) *Sull' estrazione dello solfo in Sicilia e sugli usi industriali del medesimo. Relazione dell' ingegnere Lorenzo Parodi al Ministro d'agricultura, industria e commercio. Firenze 1873.*

tania bis nach Caltagirone, Rammacca und Centuripe hin umfasst. Ausserdem befinden sich noch isolirte Lager bei Lercara in der Provinz Palermo und bei Gibellino in der Provinz Trapani. Die Zahl der Schwefelgruben, welche in den angeführten Districten zerstreut liegen, ist eine sehr erhebliche. Nach einer statistischen Zusammenstellung für das Jahr 1872 belief sich dieselbe auf mehr als 250, mit einer jährlichen Gesammtproduction von 1 861 700 metrischen Quintalen, welche einen Kostenaufwand von 2 472 935 Liren erheischte.

Provinz.	Jährliche Production in metrischen Quintalen. Mittel aus den Jahren 1869, 1870 und 1871.	Kostenaufwand in italienischen Liren.
Caltanisetta	781 400	1 264 390
Catania	175 300	326 700
Girgenti	826 200	763 645
Palermo	78 800	118 200
	1 861 700	2 472 935

Nach den letzten im Jahre 1871 veröffentlichten, höchst interessanten Untersuchungen des Bergingenieurs Mottura ist der sicilianische Schwefel ein Product der Tertiärformation und findet sich zumal in dem oberen Miocän zwischen blätterig-krystallischem Gyps und derbem Kalkstein (*calcinari*); seine Begleiter sind bituminöser Mergel (*tufi*) und Gyps. Die schwefelhaltigen Schichten (Adern, Gänge, Lager) zeigen, was Neigung, Dicke, Mächtigkeit und endlich ihren Reichthum anlangt, die allergrösste Mannichfaltigkeit. In den Schwefelschichten und zumal in der äusseren Umgrenzung derselben findet sich stets ein körniges, leicht zu pulverisirendes, weissliches Gestein, welches vorzugsweise aus Gyps besteht. Die Bergleute der Insel legen diesem Gestein, welches sie *briscale* nennen, eine besondere Wichtigkeit bei, da sie den Reichthum und die Mächtigkeit des Schwefellagers nach der Reinheit und Dicke schätzen, in welcher der Briscale auf der Oberfläche erscheint. Die Schwefelerze werden in Sicilien in drei Classen getheilt:

	Wirklicher Gehalt:	Ausbeute:
1) Reichste Erze	30 — 40 p. C.	20 — 25 p. C.
2) Reiche „	25 — 30 „	15 — 20 „
3) Gewöhnliche Erze . . .	20 — 25 „	10 — 15 „

Aufsuchung des Schwefels. Das Vorhandensein von Schwefel in der Tiefe lässt sich fast immer aus hinreichend charakteristischen Kennzeichen an der Oberfläche erschliessen. Vor allen übrigen ist der Briscale als ein solches zu betrachten, und wo derselbe zu Tage tritt, braucht

man in der Regel nur seinem Gange zu folgen, um auf ein Schwefellager zu treffen. Auch das Vorkommen kieselführenden Kalksteins, sowie das Auftreten von Schwefelquellen, gelten bei der Aufspürung von Schwefellagern als willkommene Anhaltspunkte. Die ersten Arbeiten bestehen in dem Eintreiben stark geneigter Stollen, welche die einheimischen Bergleute mit den Namen *buchi* oder *scaloni* bezeichnen. Letztere Bezeichnung trägt dem Umstande Rechnung, dass man sie meist in treppenförmigen Absätzen anlegt, welche dann wieder als *sani* und *rotti* unterschieden werden, je nachdem die Gallerien gradlinig fortlaufen oder in Winkeln aus der geraden Linie heraustreten.

Arbeiten in den Schwefelgruben. Die Bergleute, welche die Schwefelerze fördern, heissen *picconieri*, sie arbeiten unter der Leitung von Aufsehern, welche den Namen *capomastri* führen. An der Spitze des Etablissements, unmittelbar unter der Administration, steht jetzt in der Regel ein wissenschaftlich gebildeter Bergingenieur. Die Aufgabe der Picconieri ist, das Schwefelerz aus den Gängen auszuspalten und zu zerschlagen; dies geschieht mit einem schweren Hammer (*piccone*) von etwa 6 Kg Gewicht, welcher, um das Spalten zu erleichtern, auf der einen Seite zugeschärft ist. Nur äusserst selten bedient man sich des Schiesspulvers, wenn nämlich die Gangart aus dem härtesten Kalkstein besteht. Die Stollen folgen der Richtung und der Neigung der Adern und Gänge und verzweigen sich besonders an den Stellen, an denen sich das Schwefelmineral reich und leicht bearbeitbar erweist. Auf diese Weise entsteht eine Reihe von Räumen, *gallerie* oder *caverne* genannt, jeder Form und jeder Grösse, welche in mannichfaltigster Weise ineinanderlaufen. Die Breite dieser Gallerien beträgt 2 bis $2^1/_2$ m, ihre Höhe wechselt, und ist bis zu einem gewissen Grade von der Dické der Schichten, zumal aber auch von der Härte des die Schwefellager umschliessenden Gesteins abhängig. Wo diese von geringer Härte, würde es gefährlich sein, den Gallerien eine grössere Höhe als 2 m zu geben; um dieselben gegen den Einsturz zu sichern, werden ihre Wände des Oefteren durch Mauerwerk gestützt, welches entweder trocken gefügt oder durch Gypsmörtel verbunden ist.

Die 14 bis 15 Millionen Quintale Schwefelerze, welche die 250 Solfaren Siciliens alljährlich fördern, werden fast ausschliesslich durch Menschenkraft in Bewegung gesetzt; sowohl in den Gallerien als auch aufwärts nach der Mündung der Grube wird der Transport der Erze von Tausenden von Jungen im Alter von 8 bis 10 Jahren (*manuali*) besorgt, welche das Erz auf der Schulter oder auf dem Rücken tragen. Nur wenn die Gruben eine grössere Tiefe als 100 m erreicht haben, ist diese Art des Transportes aus gesundheitspolizeilichen sowohl als ökonomischen Rücksichten nicht länger ausführbar; in dieser Tiefe und zumal auch, wenn Wasser zu bewältigen sind, muss man zu Ma-

schinen seine Zuflucht nehmen, wenn man die Grube nicht verlassen will. In solchen Fällen sind für die Förderung der Erze in Sicilien schon seit längerer Zeit Fahrgallerien (*gallerie di carreggiatura*) im Gebrauch; soll gleichzeitig Wasser gehoben werden, so dienen verticale Schachte (*pozzi verticali*).

Fahrgallerien sind bis jetzt nur in vier Solfaren eingeführt worden, nämlich in denen von Montagna Vecchia (Prov. Aragona), San Giovanello und Montelongo (Prov. Casteltermini) und endlich Galleria Ercole (Prov. Sommatino). Nach im Jahre 1865 gesammelten statistischen Notizen hat sich dieses System von sehr günstigem Erfolge erwiesen.

Die ersten Versuche der Förderung in Schachten sind in einer Solfare in der Gegend von Respica (Prov. Villarosa) und in einer anderen am Colle di Madore (Prov. Lercara) von dem französischen Bergingenieur de Labretoigne ausgeführt worden. Sie wurden mit Unterbrechungen von 1859 bis 1861 fortgesetzt, lieferten aber so ungünstige Resultate, dass man sich genöthigt sah, sie aufzugeben. Im Jahre 1865 wurden ähnliche Versuche in der Solfare von Montedoro angestellt, die aber kein besseres Schicksal hatten, und erst 1868 ist die Förderung in Schachten mit Ernst in die Hand genommen und erfolgreich durchgeführt worden. Es war dies auf der Solfara von Grottacalda, welche damals unter der Leitung des Bergingenieurs Lorenzo Parodi stand, aus dessen Bericht wir diesen kurzen Auszug mittheilen. Dort gestaltete sich der Betrieb der Schachtförderung in so hohem Grade vortheilhaft, dass man alsbald dasselbe System in den Solfaren von Floristella, von Gallizzi und in anderen minder wichtigen einführte. Die Installation in Grottacalda kostete beiläufig 78 000 Lire; der Schacht daselbst hat eine Tiefe von 137 m, und wird seit dem Februar 1871 zur Förderung benutzt. Seit 1872 arbeitet in der grossen Solfara von Sommatino eine Dampfmaschine von 40 Pferdekräften. Gleichzeitig fing man auch in der Solfara von Raddassa und in denen von Montagna (Prov. Sommatino) und Trabonella in der Gegend von Sanatra (Prov. Caltanisetta) an, Schachte von geringer Bedeutung anzulegen, welche indessen ausschliesslich zur Bewältigung des Wassers dienten. An der Stelle der hölzernen Pumpen, welche anfangs im Gebrauch waren, sind bereits Metallpumpen getreten; sie werden von Arbeitern bedient, welche den Namen *trombatori* führen.

Vergleicht man nun die statistischen Angaben aus dem Jahre 1867 mit denen aus dem Jahre 1871, so lässt sich erkennen, dass man in dem Zeitraum von fünf Jahren sehr bemerkenswerthe Fortschritte gemacht hat. Während Ende 1867 13 Solfaren 20 Dampfmaschinen mit einer Collectivkraft von 256 Pferden anwendeten, zählte man im Jahre 1872 bereits 21 Solfaren und 400 Pferdekräfte. Auch in der Construction der Maschinen selbst, welche mehr und mehr nach wissenschaftlichen

Principien erbaut werden, sind wesentliche Verbesserungen zu verzeichnen.

An der Mündung der Schwefelgrube wirft ein jeder Picconiere mit Hilfe seiner Manuali das von ihm geförderte Erz zu einem Haufen (*catasta*) auf, welche alsdann von besonderen Beamten der Verwaltung (*catastieri dell' amministrazione*) gemessen werden. Als Maasseinheit dient die *cassa*, ein Gefäss von der Form eines Parallelepidons, von einem in den verschiedenen Solfaren zwischen 2·5 und 5 cbm schwankenden Rauminhalte.

Die Ausbringung des Schwefels erfolgt in Sicilien fast ausschliesslich durch einen Schmelzprocess. Das Ausschmelzen in kleinen gusseisernen Apparaten (*doppioni* genannt, weil sie, Retorte und Vorlage, paarweise stehen), wie sie in einigen Solfaren der Romagna üblich sind, oder in Thongefässen (*pignatti di argilla*), wie sie gewöhnlich in den chemischen Lehrbüchern beschrieben werden, ist in Sicilien niemals im Gebrauch gewesen. Seit Menschengedenken bediente man sich auf der Insel sehr primitiver Ausschmelzvorrichtungen, welche man mit dem Namen *calcarelle* bezeichnete. Zu dem Ende wurden in den Boden runde Vertiefungen eingesenkt von 2·5 m Durchmesser und etwa 4 dm Höhe, in deren Mitte der Picconiere die Schwefelerze zu einem hohen Haufen aufschichtete, eine Operation, welche in der Regel zwei Tage in Anspruch nahm. Dieser Haufen wurde nun am Abend angezündet und schon am Morgen des nächsten Tages hatte sich so viel flüssiger Schwefel in dem äusseren Ringe der Vertiefung angesammelt, dass man mit dem Ausschöpfen desselben und mit dem Giessen der Schwefelbrode beginnen konnte, womit man bis zum Abend fertig war, um an dem folgenden Tage denselben Process von Neuem zu beginnen. Dieses Verfahren verursachte nur unerhebliche Kosten, lieferte aber auch nur eine geringe Ausbeute. Man erhielt in der That nur ein Drittel des in den Erzen enthaltenen Schwefels, zwei Drittel wurden zur Belästigung der Umwohner und zur schweren Schädigung der benachbarten Felder in Gestalt von schwefliger Säure in der Atmosphäre verbreitet.

Seit 1850 hat das Ausschmelzen des Schwefels in Sicilien einen sehr erheblichen Fortschritt durch Umwandlung der *calcarelle* in *calcaroni* gemacht. Letztere sind, wie schon die Form des Wortes andeutet, nichts anderes als den beschriebenen ähnliche Vorrichtungen, welche aber in sehr viel grösserem Maassstabe und in verbesserter Weise ausgeführt sind. Die Calcaroni sind grosse runde Vertiefungen von halbkreisförmigem oder halbellyptischem Querschnitt von einem Durchmesser von etwa 10 m und einer Tiefe von 2·5 m. Sie werden in der Regel in Localitäten angelegt, wo das stark abfallende Erdreich gestattet, von aussen eine Verbindung mit dem unteren Theile des Calcarone herzustellen, dessen Boden man nach dieser Stelle hin eine starke

Neigung giebt. Die Verbindung nach aussen, welche den seltsamen Namen *la morte* trägt, besteht in einer Oeffnung von 1·20 m Höhe und 25 cm Breite. Die Innenwand des Calcarone ist mit einer Gypsmauer ausgekleidet, deren Dicke am hinteren Theile 4 bis 5 dm beträgt, sich aber nach vorn bis zu 1 und selbst 1·2 m verdickt. Das Mauerwerk ist mit einer glatten Decke von Gyps überzogen, welche für den geschmolzenen Schwefel undurchdringlich ist.

Die Beschickung des Calcarone wird von Arbeitern besorgt welche den Namen *riempitori* führen. Sie bedecken den Boden, entweder die Erde selbst oder besser eine aus Mauersteinen gebildete Sohle, zunächst mit einer Lage feingepulverter ausgebrannter Erze früherer Operationen (*ginese*), auf welche sie eine Schicht grösserer Erzstücke (*tozzi*) folgen lassen. Auf dieser Unterlage wird nunmehr das Erz aufgehäuft, indem man Sorge trägt, die kleineren Stücke vorzugsweise in der äusseren Umrandung des Haufens zu vereinigen. Gleichzeitig wird die Oeffnung nach aussen, damit das Schwefelerz nicht herausfalle, durch eine Art Gewölbe (*porte*) geschlossen, welches man im Innern des Calcarone aus grossen schwefelarmen Erzblöcken um die Oeffnung herum aufbaut. Sobald die Vertiefung des Calcarone bis zum Rande gefüllt ist, häuft der Arbeiter weiteres Mineral auf, bis ein Hügel entstanden ist, welcher die Gestalt eines abgestumpften Kegels besitzt (*colmatura*, *cucuzzo*), indem er auch jetzt wieder die kleineren Stücke nach aussen setzt und die grösseren nach derMitte zu einfügt. Mit Hilfe dieser grösseren Blöcke gelingt es ihm auch, an verschiedenen dem Rande nicht zu ferne gelegenen Stellen, zumal nach der Rückseite des Calcarone hin verticale kaminröhrenartige Oeffnungen in dem Haufen auszusparen, welche während des Brandes den Zug vermitteln. Nun wird der Haufen mit einer Lage feinsten Erzpulvers (*sterro*) beschickt, dem schliesslich wieder eine Schicht gepulverter ausgebrannter Erze (*ginese*) folgt, welche äussere Umhüllung man mit dem Namen *camicia* (Hemd) bezeichnet. Um den Calcarone anzünden zu können, muss nur noch die Oeffnung nach aussen geschlossen werden; dies geschieht durch eine dünne Gypsmauer, in welcher man in verschiedenen Höhen kleine, während des Brandes mit Thon gefüllte Löcher lässt. Das Anzünden des Calcarone geschieht mittelst schwefelgetränkter Strohbündel, welche in die Zugröhren geworfen werden. Nach etwa einer Stunde werden alle Oeffnungen geschlossen und der Ofen acht bis neun Tage sich selbst überlassen. Um diese Zeit beginnen gemischte Dämpfe, aus Wasser, Schwefel und schwefliger Säure bestehend, sich ihren Weg durch die äussere Bekleidung des Haufens zu bahnen und in der Nähe der Rauchröhren erscheint ein leichter Anflug sublimirten Schwefels. Gleichzeitig erhitzt sich mehr und mehr der Verschluss der in der Nähe des Bodens befindlichen Oeffnung nach Aussen, welcher endlich glühend wird. Indem man eines der mit Thon gefüllten Löcher

in der Gypsmauer öffnet, kann man beobachten, ob sich bereits eine erhebliche Menge geschmolzenen Schwefels — *olio* nennen ihn die Arbeiter — in dem unteren Theile des Ofens angesammelt hat. Nun beginnt die Arbeit der Schwefelgiesser (*arditori*). Mittelst eines vorn zugespitzten Eisenstabes (*spiedo*) durchbohren sie den unteren Theil der Gypsmauer und fangen den geschmolzenen Schwefel in befeuchteten Formen aus Pappelholz (*gavite*) auf, welche die Gestalt von abgestumpften Pyramiden besitzen. Auf diese Weise werden Brode von 50 bis 60 Kg — *balate* — erhalten, welche ohne Weiteres in den Handel gelangen. Das Ablassen und Giessen des Schwefels wird nicht überall in gleicher Weise betrieben. In einigen Gruben lässt man den Schwefel bis zum Schlusse des ganzen Brandes sich ansammeln, um ihn alsdann auf einmal auslaufen zu lassen, in den meisten zapft man aber den Calcarone im Laufe von 24 Stunden zwei bis drei Mal an und entfernt so den Schwefel, der mittlerweile geschmolzen ist. Die Entleerung des Calcarone und seine Vorbereitung für eine neue Beschickung werden von Arbeitern besorgt, welche *scalcaratori* heissen.

Die Dauer einer Operation (von Beginn der Beschickung bis zum Guss des letzten Schwefelbrodes) wechselt mit der Capacität des Ofens, mit der Natur des Minerals und mit den atmosphärischen Bedingungen. Bei gleicher Grösse des Ofens dauert sie um so länger, je dichter das Erz und je kälter die Atmosphäre ist. Der Wind beschleunigt, der Regen verzögert den Brand. Im Mittel kann man annehmen, dass das Ausschmelzen in Anspruch nimmt bei einem Rauminhalte des Calcarone

von 50 bis 60 Casse . . . . . . 30 bis 35 Tage,
„ 200 „ 250 „ . . . . . . 50 „ 60 „
„ 400 „ 500 „ . . . . . . 80 „ 90 „

In dem Calcarone sowie in der Calcarella wird ein Theil des Schwefels verbrannt, um die zum Schmelzen des übrigen nöthige Wärme zu liefern. Der Schwefelverbrauch für diesen Zweck ist ein sehr wechselnder und hängt von sehr mannichfaltigen Umständen ab. Er ist besonders gross, wenn das Mineral sehr gypshaltig ist, also viel Wasser enthält, oder wenn es feucht in den Ofen gebracht wurde, oder wenn während des Brennens heftige Regengüsse stattfinden. Bei lange andauerndem Regen kommt es vor, dass ein Brand vollkommen misslingt. Bei gut geführter Operation mit einem Erze, welches 25 p. C. Schwefel, 70 p. C. mergelhaltigen Kalkstein und 5 p. C. Wasser enthält, sollte der Theorie nach die Verbrennung von $^1/_5$ des Schwefels hinreichen, um die übrigen $^4/_5$ des Schwefels auszuschmelzen; in Wirklichkeit aber werden $^1/_3$ und selbst $^2/_5$ verbraucht.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass es an Vorschlägen nicht gefehlt hat, welche diese Verluste zu vermeiden, namentlich aber auch

die umwohnende Bevölkerung gegen die schädlichen Einflüsse der die Atmosphäre verpestenden schwefligen Säure zu schützen streben.

In Lercara, wo eine Zeitlang nur sehr reiche Erze (*talamone*) vorkamen, welche sich leicht pulverisiren liessen und deshalb für den Brand in Calcaroni nicht geeignet erschienen, hat man viele Jahre hindurch das Ausschmelzen in offenen gusseisernen Kesseln von halbkreisförmigem Querschnitte mit Hilfe von vegetabilischem Brennmaterial bewerkstelligt. Die Schmelzkosten betrugen etwa 2·50 Lire für 100 Kg Schwefelausbeute. In einer Operation wurden 8 bis 9 Quintale Schwefel ausgeschmolzen, welche 2 bis 3 Quintale Brennmaterial verbrauchten. Die Kessel hielten 4 bis 5 Jahre. In den Schwefelgruben von Madora (Provinz Lercara), wo zumal sehr schwefelarme Erze verarbeitet werden müssen, lässt sich diese Methode nicht in Anwendung bringen. Dort führte Durand den nach ihm benannten Ofen ein. Er besteht aus einer gemauerten viereckigen Kammer von 2 m Seite mit geneigtem Boden und mit einer gewölbten Verdachung, in deren Mitte sich eine Oeffnung befindet zur Beschickung und Entleerung des Ofens. In dem unteren Theile der Vorderwand ist die Ausflussöffnung und auch auf beiden Seiten befindet sich eine Oeffnung, die eine zum Anbrennen des Ofens, die andere zur Entfernung der Verbrennungsproducte. In einem Ofen von dem Inhalte von $1^1/_2$ Casse nimmt eine Schmelzoperation (Zeit für Beschickung und Entleerung des Ofens mit eingerechnet) 24 Stunden in Anspruch. Der Process verläuft im Uebrigen wie bei dem Calcarone.

Ein anderer Ofen wurde 1861 von Conrad Hirzel auf der Solfare des Col di Serio (Provinz Lercara) erbaut. Mit Hilfe dieses Apparates, welchen der Erfinder patentirte, soll die Schmelzung schneller von statten gehen und jeder Verlust, sei es durch Sublimation, sei es durch Entzündung des Minerals, vermieden werden. Allein der sinnreiche Apparat ist complicirt und die Erfolge sind meist hinter den Erwartungen zurückgeblieben, so dass man nach Verlauf von zwei Jahren den Hirzel'schen Ofen wieder verlassen hat. Ein fast gleichzeitig von Joseph Gill auf der Solfara della Croce (Lercara) eingerichteter Apparat, welcher die Schmelzung des Schwefels mit Hilfe heisser von Sauerstoff befreiter Luft bezweckt, sowie ein von Heinrich Keyser erdachtes System, den Schwefel durch Sublimation in gusseisernen oder thönernen Retorten zu gewinnen, haben kein besseres Schicksal gehabt. Letzteres System scheint im besten Falle nur für die Verarbeitung von sehr reichem Erzpulver (*sterri*) und dann auch nur zur Fabrikation von Schwefelblumen dienen zu können.

Auch der 1867 von Henry Condy Bollmann gemachte Vorschlag, die Schwefelerze auf nassem Wege mit Schwefelkohlenstoff zu entschwefeln, hat keinen Erfolg gehabt. Nach Versuchen, welche 1868

in Bagnoli bei Neapel ausgeführt wurden, hätten sich der Ausführung im Grossen unübersteigliche Hindernisse in den Weg gestellt.

Noch muss hier der Versuche gedacht werden, den Schwefel durch gespannten Wasserdampf aus den Erzen auszuschmelzen. Dahin zielende Vorschläge sind schon vor vielen Jahren von Joseph Gill gemacht worden, allein erst im Jahre 1868 hat Thomas in Palermo Versuche im Grossen angestellt, diesen Process, welcher mittlerweile von einer Gesellschaft (*Società privilegiata per la fusione dello solfo in Italia*), patentirt worden war, für die Schwefelindustrie zu verwerthen [1]). Das Verfahren bedingt die Anwendung gewöhnlichen Brennmaterials. Als Ueberträger der Wärme dient Wasserdampf von einer Spannung, welche der Schmelztemperatur des Schwefels entspricht. Theoretisch sollte für diesen Zweck ein Dampf von 2 Atmosphären Spannung genügen; in der Praxis zeigt es sich aber, dass man einer Spannung von 3 bis 3·5 Atmosphären bedarf; eine stärkere Spannung würde die Qualität des zu erzielenden Schwefels beeinträchtigen.

Mit Hilfe dieses Systems lassen sich indessen täglich nicht mehr als sechs bis sieben Schmelzungen ausführen, vorausgesetzt, dass man jedes Mal zwei Tonnen in Behandlung nimmt. In einer wohlgelungenen Operation sollten nicht mehr als 5 p.C. des in dem Erze enthaltenen Schwefels zurückbleiben, so dass man also aus einem Mineral von 22 p. C. Schwefel durch Ausschmelzen mit Wasserdampf 21 p. C. Schwefel gewinnen sollte, während die Arbeit im Calcarone nur 15 p. C. liefert, durch welche Mehrausbeute die Arbeitskosten nahezu gedeckt würden. Allein man darf nicht vergessen, dass Sicilien kein Brennmaterial besitzt, dass 60 Lire kein ungewöhnlicher Preis für die Tonne eingeführter Kohle ist und dass auch die Metallapparate, in welchen der Process ausgeführt wird, ziemlich kostspielig sind, der Transportkosten für die von aussen beschafften Maschinen nicht zu gedenken. Im Augenblick muss es unentschieden bleiben, ob die Methode der Dampfschmelze Aussicht hat, das alte Verfahren zu verdrängen. Für die Behandlung sehr armer Erze scheint sich schon jetzt für erstere ein Vortheil herauszustellen. Die Gesellschaft betreibt die Dampfschmelze auf eigene Rechnung in der Weise, dass sie sich durch eine Quote des erzielten Rohproductes bezahlt macht, während der Rest dem Eigenthümer der Solfare verbleibt. Diese Quote wechselt je nach der Natur des verarbeiteten Minerals; in der Solfare della Croce betrug sie 32 p. C., in Madore, Montedoro und Sommatino nur 29 p. C.

Uebrigens darf nicht unerwähnt bleiben, dass eben wegen der Verschiedenheit des zu bearbeitenden Materials die Erfolge in verschie-

---

[1]) Vergl. auch in einem späteren Theile dieses Berichtes den Aufsatz über Verwerthung der Sodarückstände (Regeneration des Schwefels).

denen Gruben sehr ungleich ausgefallen sind, so dass man an verschiedenen Orten, an welchen man den Apparat der Gesellschaft eingeführt hatte, denselben später wieder aufgegeben hatte, während man in anderen noch unentschieden war, ob man ihn würde beibehalten können.

Die Reinigung des Schwefels wird noch immer vorzugsweise in Frankreich, zumal in der Nähe von Marseille ausgeführt. In Sicilien existiren nur zwei oder drei Raffinerien (in Catania und Porto Empedocle), welche aber nur mit kleinen Mengen und überdies nur zeitweise arbeiten.

Fabrikation der Schwefelsäure.

Von **Robert Hasenclever,**
Fabrikdirector in Stolberg.

Nur in wenigen Zweigen der chemischen Technologie dürften gleiche Fortschritte constatirt werden können, wie sie in der Schwefelsäureindustrie in den letzten zehn Jahren stattgefunden haben. Einestheils hat sich die Production in quantitativer Beziehung ungemein entfaltet durch die gesteigerte Fabrikation von Soda, Potasche und Mineraldünger, durch die künstliche Darstellung des Alizarins und die Nitroglycerinbereitung etc., anderentheils aber hat auch die Methode der Fabrikation der Schwefelsäure wesentliche Veränderungen erfahren.

Während frühere Arbeiten vorzugsweise darauf gerichtet waren, neue Verfahrungsarten und Apparate für die Darstellung der Schwefelsäure aufzufinden, ist man in den letzten Jahren hauptsächlich bemüht gewesen, neue Bezugsquellen für schwefelige Säure ausfindig zu machen, die Verbrennungsöfen zu verbessern und den nun seit einem Jahrhundert benutzten Process in den Bleikammern theoretisch aufzuklären, um ihn in der Praxis zu vervollkommnen.

Ausser den hierauf bezüglichen Mittheilungen verschiedener Chemiker und Techniker in den Zeitschriften sind folgende, die Schwefelsäurefabrikation betreffende Werke erschienen:

1. M. J. Kolb, *Etude sur la fabrication de l'acide sulfurique considerée au point de vue théorique et technologique.* Lille 1865.
2. Dr. C. A. Winkler, Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Freiberg 1867.
3. Handbuch der chemischen Technologie, herausgegeben von P. A. Bolley, II. Band, 1. Gruppe von Dr. P. Schwarzenberg. Braunschweig 1869.
4. F. Bode, Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation. Berlin 1872.

5. Henry Arthur Smith, *The Chemistry of sulphuric acid manufacture.* London 1873 (in deutscher Bearbeitung unter dem Titel: Die Chemie der Schwefelsäurefabrikation, von H. A. Smith. Aus dem Englischen übersetzt von Fr. Bode. Freiburg 1874).

6. *Lorenzo Parodi, Sull' extrazione dello solfo in Sicilia, e sugli usi industriali del medesimo.* Firenze 1873.

Die Zahl der Schwefelverbindungen, welche zur Fabrikation von Schwefelsäure Verwendung finden, ist in den letzten zehn Jahren bedeutend gewachsen. Nur in wenigen Fabriken benutzt man zur Darstellung der Schwefelsäure noch den Schwefel; vorherrschend wird Schwefelkies hierzu verwandt, daneben in vereinzelten Fällen Bleistein, Kupferstein, Kupferkies, Zinkblende und Laming'sche Masse.

Ueber neue Constructionen der Schwefelöfen ist Nichts veröffentlicht worden. Bemerkenswerth ist immerhin die in einigen Fabriken erfolgte Umwandlung der Kiesöfen in Schwefelbrenner durch einfaches Einführen von Gussplatten an die Stelle der Roststäbe, welche durch die hohen Kiespreise in den Jahren 1871 bis 1873 hervorgerufen wurde. Heidenreich in Hannover änderte zuerst seine Oefen in der angeführten Weise; in der genannten Fabrik wurden in 24 Stunden 120 Kg Schwefel pro qm verbrannt.

Auch in Stettin, Hamburg und an anderen Orten hat man in den letzten Jahren Schwefelsäure aus Schwefel dargestellt, während man früher Kies verwendete. Nachdem die Preise der Kiese gefallen, hat man in vielen Fabriken die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel wieder aufgegeben.

Die Ausfuhr an Schwefel aus Sicilien hat in den letzten Jahren die in der Tabelle angeführten Zahlen erreicht.

1862	143 323	Tonnen
1863	147 035	"
1864	139 841	"
1865	138 232	"
1866	179 110	"
1867	192 320	"
1868	172 387	"
1869	170 141	"
1870	172 751	"
1871	171 236	"

Seit vielen Jahren wird der Schwefel in den Weinbergen Frankreichs, Italiens und Spaniens gegen die Traubenkrankheit in grossen Quantitäten angewandt. Die vermehrte Production an Schiesspulver und Ultramarin erfordert ebenfalls grosse Mengen Schwefel, so dass die durch die Einführung von Schwefelkies zur Säurefabrikation bedingte

Verminderung des Consums von Schwefel den Export aus Sicilien kaum herabgedrückt hat.

Schwefelkiesröstung. Die Verwendung des Schwefelkieses zur Darstellung von Schwefelsäure ist jetzt beinahe allgemein geworden und die Förderung dieses Minerals ist daher in den letzten zehn Jahren ganz bedeutend gestiegen. Die grössten Quantitäten, welche in England verbraucht werden, kommen aus Spanien, Portugal und Norwegen.

Die Einfuhr von Schwefelkies und Schwefel nach Grossbritannien betrug in Tonnen:

	Schwefelkies aus:								Schwefel aus:
	Norwegen	Deutschland	Belgien	Portugal	Spanien	Italien	Verschiedenen Bezugsquellen	Summa	Sicilien
1862	4975	6817	9860	53 296	33 717	—	2187	110 852	54 200
1863	6736	15 409	12 059	109 180	33 213	—	2628	179 225	43 060
1864	16 087	12 751	7069	118 489	15 529	—	1065	170 990	40 420
1865	22 229	14 727	2121	137 787	16 393	—	369	193 626	49 840
1866	38 262	21 574	4006	165 993	11 910	1226	1625	244 596	62 850
1867	77 895	34 592	2299	105 556	50 222	—	2134	272 698	59 270
1868	63 007	41 559	—	75 883	47 458	794	1019	229 720	64 080
1869	63 091	13 983	—	140 805	99 648	—	2420	319 947	51 580
1870	67 464	14 914	—	174 459	150 996	—	3676	411 512	54 120
1871	74 416	12 809	—	120 573	242 163	—	4581	454 542	
1872	71 665	5682	—	180 329	257 429	—	2521	517 626	

Frankreich bezieht den Schwefelkies der Hauptsache nach aus Chessy und Saint Bel bei Lyon; im Norden wird belgischer Kies in untergeordneten Quantitäten verarbeitet. Der in Deutschland verbrauchte Schwefelkies stammt vorzugsweise von den Gruben der Gewerkschaften Sicilia und Siegena bei Siegen; geringe Quantitäten liefern einige rheinische Gruben, das Feinkieslager bei Schwelm, der Rammelsberg im Harz etc.

Die Schwefelkiesproduction (in Tonnen) betrug in den Gruben von:

	Belgien	Chessy und Saint Bel bei Lyon	Goslar	Siegen	In sämmtlichen preussischen Gruben, ausser Siegen und Goslar
1862	—	45 973	—	14 850	7461
1863	36 244	59 699	—	28 765	5934
1864	28 956	61 103	—	29 115	3437
1865	31 818	63 538	—	34 060	4187
1866	55 004	65 222	—	50 875	4302
1867	41 298	75 653	1599	71 835	4756
1868	37 933	75 656	2635	90 100	3953
1869	31 670	91 020	2689	64 789	6394
1870	28 665	63 464	3225	92 048	3191
1871	42 272	68 797	3324	110 432	4574
1872	40 932	99 000	3640	144 745	964
1873		127 000	1217	123 172	3748

Die Oefen, welche man zur Röstung von Schwefelkies anwendet, sind verschieden, je nachdem Stücke, Graupen oder Feinkies in denselben verbrannt werden sollen. Die Stückkiesbrenner stimmen meist darin überein, dass die Erze auf eisernen Roststäben abgeröstet werden. Die in England gebräuchlichen „Kilns" sind mehrfach, zumal neuerdings von H. A. Smith[1]), beschrieben und durch Zeichnungen erläutert worden. Die einzelnen Oefen sind durch kleine Gewölbe von einander getrennt und in solcher Zahl verbunden, dass die Gase, welche aus denselben in die Bleikammer gelangen, einen ziemlich constanten Gehalt an schwefliger Säure haben. Jede Abtheilung ist durch eine besondere Thür von unten abgesperrt, durch welche die ausgebrannten Stückerze entfernt werden. Diese Thüren sind geschlossen, wenn von oben eine frische Ladung Kies in den Ofen gelangt, wodurch ein Entweichen grosser Quantitäten von schwefliger Säure während des Oeffnens der oberen Thür bei einer frischen Beschickung verhindert wird. Ist der Niveauunterschied zwischen dem Ofen und dem Eintrittsrohr der Gase in die Kammer ein beträchtlicher, so wird Luft eingesogen und es kann daher keine schweflige Säure beim Oeffnen einer Arbeitsthür entweichen.

Die belgischen Kiesöfen haben meist feste Roste und befindet sich ein grosser Canal unter denselben, der mit einem Schornstein in Ver-

[1]) H. A. Smith, in dem Seite 155 citirten Werke, 14.

bindung steht. Bevor von oben eine frische Charge Schwefelkies eingebracht wird, gehen die Arbeiter in den Canal und entfernen die ausgebrannten Kiese, welche auf den Rosten liegen, durch Auskratzen mit langen eisernen Haken. Damit die Leute bei dieser Arbeit nicht vom Staub zu sehr belästigt werden, öffnen sie den Schieber, welcher den Canal mit dem Schornstein verbindet, so dass ihnen reichlich frische Luft zuströmt. Diese Einrichtung gewährt gleichzeitig einen andern Vortheil. Könnte man den Luftzutritt zum Ofen hermetisch absperren, so würde man im Stande sein zu verhindern, dass schweflige Säure aus dem Ofen entweicht, wenn die Arbeitsthüren des Kiesofens zum Einwerfen einer neuen Beschickung geöffnet werden. Da indessen hermetische Verschlüsse bei Röstöfen nicht anzubringen sind, so kann man diese Verluste mit Hilfe des langen Canales zweckmässig vermeiden. Man schliesst die von aussen zum Canal führende Thür möglichst dicht und öffnet den zum Schornstein führenden Schieber gerade so weit, dass die durch die Undichtigkeiten der Thür eindringende Luft unter den Roststäben nach dem Schornstein hinzieht und nicht zwischen den Roststäben in den Ofen aufsteigt. Durch zu starken Zug würde durch die Arbeitsthüren Luft in den Ofen aspirirt und schweflige Säure aus dem Schornstein entweichen. Die Röstung stagnirt also so lange, bis die neue Beschickung im Ofen ausgebreitet ist; man schliesst dann den Schieber wieder und öffnet die Thür, welche zum Canal führt, so weit, als es die gute Abröstung im Kiesofen verlangt.

In Frankreich hat man seit Jahren drehbare Roststäbe in den Kiesöfen. Bereits im Jahre 1848 waren solche bekannt. Sie sind einestheils für den Arbeiter bequem und bieten andererseits für die Röstung den Vortheil, dass bei dem Hin- und Herbewegen der Roststäbe nur die unterste Lage der Beschickung ausfällt. Die einzelnen Abtheilungen sind meist durch Bogen von einander getrennt; die Oefen gleichen den englischen, nur ist die Kiesschicht niedriger, da meist reichere, leicht entzündliche Erze geröstet werden.

In Deutschland sind Stückkiesöfen nach französischen, belgischen und englischen Mustern in Gebrauch. Eine Combination des französischen und belgischen Ofens wurde im Jahre 1866 in der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg eingeführt und hat diese Construction seither weitere Verbreitung gefunden. Die ausgebrannten Kiese werden durch drehbare Roststäbe entfernt, weil nach dem belgischen Verfahren die Arbeiter mit ihren langen Haken leicht in noch schwefelreiche Lagen eindringen und die Abbrände alsdann einen zu hohen Schwefelgehalt behalten. Unter den Rosten ist auf der Rhenania der lange Canal der belgischen Oefen beibehalten, welcher eine neue Beschickung ohne Verlust an schwefliger Säure gestattet. Ausserdem erlaubt er unter den Rost bequem einen Wagen zu schieben, in welchen die Kiesabbrände direct einfallen und ohne Umladung abgeführt

werden. Gestatten es die Terrainverhältnisse nicht anders, so kann der Wagen eine niedrige Form erhalten und das Schienengeleise mit dem Niveau der Hüttensohle in gleicher Höhe liegen. Die Beschickung der Oefen mit Stückkiesen geschieht auf der Rhenania bei Stolberg und an anderen Orten, wo die Anfuhr auf den Kiesofen keine Schwierigkeiten macht, durch eine im Gewölbe befindliche Oeffnung und dauert dann das Einfüllen nicht länger als zwanzig Secunden. Ist es zu umständlich, die Erze auf den Ofen zu schaffen, so wirft man dieselben mit Schaufeln durch die Arbeitsthüren ein. 400 Kg sind auf diese Weise in fünf Minuten in den Ofen zu bringen. Da das Chargiren immer eine Störung für den Ofengang ist, so erscheint es zweckmässig, diese Störung auf die kleinste Dauer zu beschränken.

Arme Stückkiese werden in Freiberg und Oker in sogenannten Kilns geröstet. Es sind dies kleine Schachtöfen mit seitlichem Gasabzug und niedrigem Gewölbe, in welchem hohe Erzschichten gehalten werden [1]).

Was die Röstung von Feinkies und Graupen betrifft, so geschieht dieselbe zuweilen in der Weise, dass diese Erze ebenfalls mit den Stücken geröstet werden. Dieses Verfahren ist indessen nicht günstig, insofern die Röstung des ganzen Kiesquantums mangelhaft wird.

Besser ist die Verarbeitung des Feinkieses zu „Klütten" (Stöckeln, *boulets*, *balls*). Das feine Erz wird zu dem Ende mit mehr oder weniger Thon und Wasser gemengt, in Kugeln geformt oder in Stückchen geschnitten. Die getrockneten Klütten werden dann für sich oder mit Stückerzen gemischt in den für Stückkies beschriebenen Oefen geröstet. Englische Fabriken, welche spanische kupferhaltige Kiese rösten, mischen die fein gemahlenen Erze mit Wasser (ohne Thon) und formen den Brei, der durch seinen Gehalt an Vitriol zusammenhängt, zu Klütten.

Für die Röstung der Feinkiese und Graupen sind in den letzten Jahren verschiedene Oefen construirt worden.

Im Jahre 1862 führte man in Freiberg die sogenannten Schüttöfen ein, deren originelle und sinnreiche Construction von Moritz Gerstenhöfer herrührt. Dieselben sind in den meisten technischen Journalen beschrieben. In Schwarzenberg's Arbeit über Schwefelsäurefabrikation, S. 415, sind besonders deutliche nach genauem Maass ausgeführte Zeichnungen gegeben. F. Bode, Assistent in Gerstenhöfer's technischem Büreau, beschreibt in seiner Brochüre: „Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation" die Construction sehr ausführlich. Er beschäftigt sich zumal eingehend mit allen ge-

[1]) Vergl. Graham-Otto's Lehrb. II. Band, 1. Abth. 549.

gen die Gerstenhöfer'schen Oefen erhobenen Bedenken und sucht dieselben zu beseitigen.

Zur Röstung im Gerstenhöfer'schen Schüttofen müssen die Erze im feingepulverten Zustande angewandt werden. Die Entschwefelung erfolgt beim Herabfallen der Erze in einem Schachtraume von circa 5 m Höhe, 1·25 m Breite und 0·80 m Tiefe. Dieser Schachtraum ist mit dreiseitigen Prismen aus feuerfestem Thon, welche mit einer Kante nach unten und einer Fläche nach oben gekehrt sind, so ausgesetzt, dass zwischen denselben Zwischenräume bleiben und die einzelnen Erzkörnchen von einem Prisma aufs andere fallen. Die Erze gelangen durch einen Aufgabeapparat continuirlich in den Ofen, die Abbrände werden unten von Zeit zu Zeit entfernt. Der Ofen wird vor der Beschickung mit Erzen durch Holz oder Kohlen warm gefeuert; sobald die geschwefelten Erze in den Ofen gelangen, entfernt man das Feuer, da nunmehr die Verbrennung des Schwefels in den Erzen die zur Röstung erforderliche Temperatur liefert. Von reichen Erzen lässt man kleine, von armen Erzen grosse Mengen durch den Ofen passiren.

Statt unten im Ofen Roststäbe einzulegen und diese nach dem Anwärmen wieder auszuziehen, brachte der Verfasser bei den Gerstenhöfer'schen Oefen, welche in Stolberg gebaut wurden, eine bleibende seitliche Feuerung an. Dieselbe wurde bei regelmässigem Gang mit Steinen zugesetzt, beim Wechsel von Erzen oder Störungen im Betrieb vorübergehend in Gebrauch genommen. In Stolberg zog man auch das Erz direct aus dem Ofen in einen Wagen, welcher unterhalb des Schiebers angebracht ist. Beide Vorrichtungen bezeichnet Bode als Verbesserungen am Gerstenhöfer'schen Schüttofen.

Der Gerstenhöfer'sche Schüttofen gewährt den grossen Vortheil, dass arme Schwefelerze ohne Brennmaterial geröstet werden können und dabei reiche für den Bleikammerprocess taugliche Gase von constanter Zusammensetzung resultiren. Kommt es hierbei auf vollständige Abröstung nicht an, so steht der Gerstenhöfer'sche Ofen unerreicht da. In Vedrin in Belgien, wo der gute Schwefelkies verkauft und nur der schlechte zur Darstellung von Säure benutzt wird, werden mit dem Gerstenhöfer'schen Ofen zufriedenstellende Betriebsresultate erzielt; ebenso in Freiberg, wo nur eine Vorröstung von gemischten Erzen verlangt wird.

Zur Röstung von schwefelreichem Feinkies hat sich der Ofen keinen allgemeinen Eingang verschafft, er functionirt weder in Frankreich noch in England (ausser in Swansea für Kupferstein) und wurde in der chemischen Fabrik zu Chauny (Dep. Aisne), in Widnes (Lancashire), in Nienburg a. d. Weser und in Stolberg wegen ungenügender Abröstung und zu grosser Flugstaubbildung wieder ausser Betrieb gesetzt.

Ein Ofen für Feinkies von Perret war 1867 auf der Pariser Ausstellung im Modell ausgestellt; Schwarzenberg hat denselben genau beschrieben [1]).

Dieser Ofen besteht aus mehreren Etagen horizontaler Platten, welche über einem Stückkiesofen angebracht sind. Die Platten, welche in einem Abstand von 30 cm auf einander folgen, sind 5 bis 8 cm hoch mit Feinkies bedeckt und werden von den Röstgasen bestrichen, welche auf ihrem Wege von unten nach oben die Erze entschwefeln. Der Perret'sche Ofen ist in der chemischen Fabrik Wohlgelegen bei Mannheim seit Jahren im Betrieb, im Uebrigen wohl nur auf Frankreich beschränkt geblieben. Die ursprünglich ausgeführten Constructionen erhoben sich mehr als 6 m über die Hüttensohle; sie erforderten viele Arbeit, da das Erz von einer Etage zur anderen gekrückt wurde, wobei überdies etwas schweflige Säure verloren ging. Die neuesten Perret'schen Oefen sind wesentlich modificirt und functioniren ganz vorzüglich. Sie sind etwas über 2 Meter hoch und haben nur vier Reihen Platten übereinander, welche alle von der Hüttensohle beschickt werden. Der Kies brennt auf jeder Platte vollständig aus und es ist daher nicht nöthig, den Kies von oben nach unten zu schieben. Auf diese Weise werden gleiche Gewichtsmengen Stückkies und Feinkies abgeröstet.

Maletras in Rouen hat zuerst einen Plattenofen nach der Perret'schen Construction angelegt, in welchem schwefelreiche Feinkiese für sich ohne Stückkies und ohne Kohlefeuerung gut abgeröstet werden. In Dieuze und bei Berlin sind ähnliche Oefen in Betrieb. Die Röstung von armen Kiesen hat in Dieuze keine befriedigende Resultate gegeben, obwohl die Erze getrocknet waren, ehe sie in den Ofen gelangten. Der Feinkies von 46 bis 48 p. C. Schwefel wird dagegen auf 3 bis 4 p. C. abgeröstet.

Peter Spence liess sich 1861 in England einen Ofen patentiren [2]), um Feinkies zu rösten, wie er in ähnlicher Form vor 20 Jahren in Belgien und Stolberg bei Aachen eingeführt war. Der Ofen wurde mit Feuerung betrieben, die eine aus Gewölben gebildete Muffel zur Aufnahme der Schwefelerze erhitzt. Da durch die Arbeitsthüren viel Luft eintritt, so enthalten die Gase nur wenig schweflige Säure. In der Fabrik von Imeary bei New Castle on Tyne ist noch ein Spence'scher Ofen in Betrieb; bei Spence selbst soll der Ofen nicht mehr functioniren und hat derselbe überhaupt nur eine beschränkte Anwendung gefunden.

Allhusen in Gateshead bei New Castle röstet Feinkiese auf eisernen Platten, welche sich oberhalb der Stückkiese befinden. Ueber die Betriebsresultate ist nichts bekannt geworden.

---

[1]) Bolley's Handb. d. chem. Technol. II, 421. [2]) Nro. 3002. 1861.

Die chemische Fabrik Rhenania in Aachen stellte 1873 in Wien Modelle von Röstöfen aus, welche zuerst in Stolberg nach dem Principe Wilhelm Helbig's und des Verfassers[1]) gebaut sind. Die Oefen dienen zur Röstung von feinkörnigen schwefelhaltigen Mineralien und sind hauptsächlich für Schwefelkies und Zinkblende in Anwendung. Das Neue und Eigenthümliche in der Construction besteht darin, dass die Erze auf stark geneigten Ebenen geröstet werden, welche ein Rutschen der darauf lagernden feinkörnigen Masse zulassen, wenn an der tiefsten Stelle Erz fortgenommen wird.

Der im Jahre 1870 beschriebene Plattenofen ist zur Röstung von Klopfabfällen der Stückkiese vielfach in Gebrauch und in verschiedenen Fabriken gegenwärtig in der Ausführung begriffen. Es wird ein Gemenge von dicken Graupen, feinen Graupen, Sand und Schlich aufgegeben. Die Stückkiese werden dicht bei dem Plattenthurm in gewöhnlicher Weise geröstet; die von denselben entweichenden heissen Röstgase, welche über die Platten streichen, wirken entschwefelnd auf den Feinkies. Das Erz passirt die Platten in Form eines zusammenhängenden Bandes, dessen Dicke durch den Abstand zweier Platten von einander bestimmt wird. Das Aufgeben von frischem Erz und das Entfernen der Abbrände geschieht ohne Störung des Betriebes. Man hält den oberen Spalt gehäuft mit Kies bedeckt, so dass beim Nachrutschen keine schweflige Säure durch den Trichter entweichen kann. Im unteren Theile des Ofens wird die ausgebrannte Kiesschicht mittelst einer Walze entfernt, welche automatisch durch ein Wasserrädchen alle fünf Minuten umgedreht wird. Paul Seybel in Liesing bei Wien benutzt den Ofen im intermittirenden Betriebe, indem er alle 6 Stunden durch Drehen der Walze circa 200 Kg Kies entfernen lässt. Da die Feinkiese bei starkem Mehlgehalt schlecht nachrutschen, so empfiehlt sich das Verfahren von Seybel für Erze in Schlichform. Die Abröstung erfolgt in Liesing im Plattenofen bei Erzen von Bösing in Ungarn bis zu 4 p. C., bei Erzen aus Steiermark bis 7 und 8 p. C. Schwefel. Die Stückkiesabbrände der letzten Sorte enthalten noch 5 bis 6 p. C. Schwefel, während die Bösinger Stückkiese im abgerösteten Zustande nur 2 p. C. enthalten.

Die ausgebrannten Feinkiese der Grube Sicilia bei Siegen zeigen einen Schwefelgehalt von 4 bis 5 p. C., je nach der Grösse des Ofens und der Erzquantität, welche den Ofen passirt. Die ausgebrannten Stückkiese, welche mit den Klopfabfällen gemischt abgeröstet werden, enthalten noch 5 p. C. Schwefel, während die reinen Stücke bis zu 2 p. C. entschwefelt sind. In der gesonderten Röstung liegt ein wesentlicher Fortschritt.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1870, 705 und 1872, 505.

Die genannten Plattenöfen geben in den meisten Fällen recht befriedigende Resultate.

In Oker im Harz wurde der Plattenofen für kupferarme schwefelkiesreiche Klopfabfälle gebaut, wie solche der Rammelsberg massenhaft liefert. Der dortige Betrieb änderte sich inzwischen und convenirte es nach Vollendung des Baues nicht, die früher dafür bestimmten Erze im Plattenofen zu rösten. Man beschickte denselben mit kupferreichen Kiesen, war mit deren Entschwefelung unzufrieden und hat den Ofen wieder abgebrochen.

Man hat bis jetzt immer nur einen Plattenofen hinter einem Stückkiesbrenner gebaut, nicht aber wie beim Perret'schen Ofen oberhalb jeder Abtheilung des Stückkiesofens ein System von Platten angebracht.

Für die Verwerthung der Klopfabfälle von Stückkiesen genügt ein Thurm, wie solcher in den publicirten Zeichnungen näher angegeben ist, in welchem innerhalb 24 Stunden 600 bis 1000 Kg Erz von 0·1 bis 12·0 Millimeter Korngrösse geröstet werden können. Andere Combinationen würden eine reichlichere Beschickung ermöglichen; solche Combinationen werden ohne Zweifel auch gebaut werden.

Die Construction, welche in der oben citirten Zeitschrift 1872 Seite 505 beschrieben ist, wird bei der Blenderöstung näher besprochen werden. Der Betrieb dieses Ofens erfordert zur Heizung die Unterhaltung einer besonderen Feuerung und ist solche Anlage nur dann statthaft, wenn Kohle und Feinkies billig zu haben sind.

Erfahrene Techniker haben Vorschläge zur Construction von Oefen mit geneigten Platten gemacht, in welchen Feinkiese ohne Nachwirkung von Stückkies und ohne besondere Feuerung wie beim Ofen von Maletras geröstet werden könnten. Stehen reiche Kiese zur Disposition, so dürften sich solche Constructionen bewähren; Erfahrungen über dieselben fehlen bis jetzt.

Bestimmung des Schwefels in den Kiesen. Was die chemische Untersuchung der gerösteten Kiese auf Schwefel betrifft, so wird dieselbe meist so ausgeführt, dass man das fein gepulverte Erz im Kolben mit einem Gemenge von zwei Theilen Salpetersäure und einem Theil Salzsäure erhitzt, zur Trockne eindampft und nochmals mit etwas Salzsäure behandelt, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen. Alsdann löst man die schwefelsauren Salze durch Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser, filtrirt und fällt die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium als Bariumsulfat aus. Die Chemiker sind vielfach bestrebt gewesen, den Fabrikanten eine raschere Methode für diesen Zweck anzugeben.

Pelouze[1]) publicirte 1861 ein Verfahren, nach welchem man die Kiese zur Bestimmung des Schwefelgehaltes mit chlorsaurem Kalium und einer gewogenen Menge reinen Natriumcarbonats im Platintiegel aufschliesst. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und der Ueberschuss von Soda volumetrisch durch Sättigung mit einer Säure bestimmt. Barreswil machte auf die Fehlerquelle dieser Methode bei Gegenwart von Arsenverbindungen in den Pyriten aufmerksam. Bottomley und Bocheroff wiesen ebenfalls auf die Ungenauigkeiten derselben hin. J. Kolb[2]) hat interessante vergleichende Versuche über Schwefelbestimmungen mittelst der vorhin erwähnten ponderalen und der von Pelouze angegebenen volumetrischen Methode angestellt. Die Resultate differirten um mehrere Procente. Kolb fand die Fehlerquelle einerseits in der Bildung von Natriumsilicat und andererseits in der Zersetzung des Kaliumchlorats bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Aetzkali. Kolb schlägt vor, das fein gepulverte Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd bei dunkler Rothgluth zusammen zu schmelzen; die geschmolzene Masse mit heissem Wasser zu behandeln, zu filtriren und im Filtrat die überschüssige Soda volumetrisch zu bestimmen.

In den Freiberger Fabriken mengt man[3]) 1 g fein geriebenen Kies mit 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat und eben so viel Salpeter. Dieses Gemenge bringt man in ein eisernes Schälchen, schmilzt es in einer rothglühenden Muffel zusammen, löst es in heissem Wasser auf und filtrirt die Lösung in ein Becherglas, in dem sich etwas Salzsäure befindet, welche die überschüssige Soda sättigt. Dann lässt man die Flüssigkeit, die sauer reagiren soll, kurze Zeit sieden und bestimmt die darin enthaltene Schwefelsäure, welche dem Schwefelgehalt des Kieses äquivalent ist, volumetrisch mit Chlorbariumlösung, die man so gestellt hat, dass je 1 Cubikcentimeter derselben 2 p.C. Schwefel anzeigt.

Verwerthung der abgerösteten Schwefelkiese. In der französischen Abtheilung der Wiener Weltausstellung hatte die chemische Fabrik der Gesellschaft St. Gobain, Chauny & Cirey Eisen ausgestellt, welches aus nicht kupferhaltigen Schwefelkiesrückständen dargestellt worden war. Die gute Abröstung der Schwefelkiese, welche die Erze zur Verhüttung auf Eisen tauglich macht, soll dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Feinkiese in dünnen Schichten erkalten lässt und zu wiederholten Malen im Perret'schen Ofen abröstet. Diese Röstung wird in der Weise vorgenommen, dass abwechselnd eine Platte mit Abbränden und die folgende mit frischem Kies beschickt wird. Die bei der Verbrennung des Feinkieses sich ent-

---

1) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] 63. 2) J. Kolb, Notes sur l'essai des pyrites de fer, 1869. 3) Schwarzenberg in der Seite 154 angeführten Schrift, 424.

wickelnden heissen Gase bestreichen dann die mit den Abbränden bedeckten Platten und bewirken eine Nachröstung.

Im Jahre 1859 wies List[1]) im Schwefelkies der Grube Sicilia zuerst Zink nach. P. W. Hofmann[2]) fand, dass in den Abbränden der Röstöfen dieses Zink als schwefelsaures Salz vorhanden ist und gewinnt dasselbe durch eine methodische Auslaugung. Die hierbei resultirenden Laugen von 1·25 Vol.-Gew. enthalten, ausser geringen Mengen Eisenvitriol, fast nur Zinksulfat. Sie werden auf etwa 40° erwärmt und mit soviel Kochsalz vermischt, dass auf jedes Aequivalent Zinkvitriol ein Aequivalent Chlornatrium kommt; auf diese Weise erhält man Laugen von 1·38 Vol.-Gew., aus welchen beim Erkalten Glaubersalz in solchen Mengen auskrystallisirt, dass dadurch sämmtliche Kosten gedeckt werden. Die Mutterlauge wird bis 1·60 Vol.-Gew. eingedampft und das so erhaltene Chlorzink, welches nur noch Spuren von schwefelsauren Salzen und Eisen enthält, entweder in flüssiger oder fester Form in den Handel gebracht. Nach Mittheilungen von P. W. Hofmann wird in Wocklum aus dem Schwefelkiese der Sicilia in grossen Quantitäten Chlorzink dargestellt.

Richters[3]) theilt mit, in wie weit und unter welchen Bedingungen die Verhüttung so schwefelreicher Erze, wie die Kiesabbrände in Deutschland sind, vom chemischen Standpunkte aus gelingen dürfte. In der That sind mehrfach Versuche gemacht worden, die ausgebrannten Schwefelkiese zur Darstellung von Roheisen zu verwenden; bis jetzt hat sich indessen noch keines der besprochenen Verfahren Eingang verschafft. In England werden die Rückstände der spanischen, portugiesischen und ein Theil der norwegischen Kiese nach der Röstung weiter verarbeitet. Wedding und Ulrich haben die Behandlung der ausgebrannten Kiese in England genau studirt und beschrieben[4]).

Das abgeröstete Erz wird von den chemischen Fabriken an die Kupferhütten geliefert mit einem Durchschnittsgehalte von 3·66 p. C. Schwefel, 58·25 p. C. Eisen und 4·14 p. C. Kupfer. Dasselbe wird zunächst gemahlen, mit 15 bis 20 p. C. Kochsalz gemischt und im Muffel- oder Flammofen einer chlorirenden Röstung unterworfen. Die dabei sich entwickelnden Gase werden in einem Cokethurm, durch welchen Wasser strömt, condensirt und so ein Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure gewonnen. Durch die Röstung ist das Kupfer in lösliches Chlorid übergeführt worden, welches durch Wasser und dann durch die Säure aus dem Condensationsthurm extrahirt wird. Das Kupfer wird alsdann mit Eisen ausgefällt. Nach neunmaligem Auslaugen enthalten die Rückstände nur noch 0·08 bis 0·2 p. C. Kupfer und 0·16

[1]) List, Technisch-chemische Mittheilung, Hagen 1859. [2]) P. W. Hofmann, Privatmittheilung. [3]) Richters, Dingl. pol. J. CXCIX, 292. [4]) Wedding u. Ulrich, Zeitschr. Berg- u. Hütten- u. Salinenw. im preuss. Staate XIX, 298.

bis 0·25 p. C. Schwefel, und werden meist als sogenanntes *purple ore* oder *blue billy* im Hochofen auf Eisen verschmolzen. Ein Theil findet zum Ausfüttern der Puddelöfen Verwendung und ein anderer kleiner Theil wird mit Kohle zu Eisenschwamm reducirt und zur Kupferfällung in den Laugen benutzt.

Claudet[1]) liess sich in England ein Verfahren patentiren, um durch Fällung mit Jodkalium aus den Laugen das Silber zu gewinnen, welches als Chlorsilber in Salzlaugen gelöst ist. Sein Verfahren lässt sich noch auf Erze anwenden, die nicht mehr als 0·027 p. C. Silber enthalten. Die bei der Extraction der gerösteten Kiese mit Wasser entstehenden Laugen nehmen 95 p. C. des ganzen Silbergehaltes auf; aus diesen Laugen wird das Silber niedergeschlagen und aus einer Tonne Erz etwa 11·6 g gewonnen. Der Reingewinn beziffert sich auf 2 Shilling pr. Tonne Erz, was für die Kupferhütte in Widnes 60 000 Rmk. fürs Jahr ausmacht.

Als die Kohlen in Lancashire 5 Shillinge die Tonne kosteten, fällte Phillips[2]) aus den Laugen nach der Kupferextraction das Eisen aus und stellte durch Verdampfung ein schönes Glaubersalz aus denselben dar. Bei den jetzigen Kohlenpreisen ist diese Fabrikation eingestellt worden.

Die chemischen Fabriken zu Aussig und zu Griesheim hatten in Wien Thallium in grossen Quantitäten ausgestellt. Dieses von Crookes und Lamy entdeckte Metall wird aus dem beim Verbrennen von Schwefelkies entstandenen Flugstaub dargestellt, welcher sich in den Canälen zwischen Röstofen und Bleikammer absetzt. Max Schaffner[3]) hat das Verfahren beschrieben, nach welchem in Aussig Thallium dargestellt wird. Man kocht den Flugstaub in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser zu wiederholten Malen aus und fällt aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure das Metall als noch unreines Thalliumchlorür. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Thalliumsulfat verwandelt. Das schwefelsaure Salz wird dann in Wasser gelöst, filtrirt und nun abermals mit Salzsäure versetzt, wobei dann ziemlich reines Chlorthallium ausfällt. Dieses Chlorür wird dann wieder mit Schwefelsäure behandelt und das schwefelsaure Salz mit reinem metallischem Zink reducirt. Der auf diese Weise erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und im Porcellantiegel über der Gaslampe eingeschmolzen, indem man Leuchtgas oder Wasserstoff in den Tiegel leitet.

---

[1]) Claudet, Chem. News 1871, 184. [2]) Privatmittheilung. [3]) Schaffner, Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. 53. Februarheft; Wagn. Jahresber. 1871, 1.

Röstung verschiedener Schwefelmetalle. Bleistein wird in Freiberg und im Harz zur Schwefelsäurefabrikation verwendet und zu dem Zwecke in grossen weiten Schachtöfen von 250 Ctr. Inhalt geröstet. Der Stein verliert bei diesen Operationen die Hälfte seines Schwefelgehaltes und giebt Gase, welche ungefähr 4 bis 6 p. C. schwefliger Säure enthalten.

Kupferkies wird sowohl in Chessy als auch in Oker am Harz zur Schwefelsäuredarstellung benutzt und zu diesem Zwecke in kleinen Schachtöfen (Kilns) geröstet. Auch in Mansfeld werden Kupferkiese in Schachtöfen entschwefelt, nachdem man die Gerstenhöfer'schen Oefen für diesen Zweck verlassen hat. In Swansea dagegen wird der pulverisirte Stein in Gerstenhöfer'schen Oefen geröstet, mit deren Leistung man dort zufrieden ist. Die Bleikammern liegen in Swansea etwa 20 m von den Oefen entfernt, so dass sich der grösste Theil des Flugstaubes in den langen, zu den Kammern führenden Canälen vor dem Eintritt in die Bleikammer absetzt.

In dem Berichte über die Londoner Ausstellung von 1862 erwähnt A. W. Hofmann [1]), dass Lawes in Barking Creek an der Themse das zur Reinigung des Leuchtgases angewendete schwefelreich gewordene Eisenoxyd zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Diese sogenannte Laming'sche Masse wird jetzt auch von der Gesellschaft St. Gobain in Aubervilliers bei Paris, von Seybel in Liesing bei Wien, von Kunheim & Co. in Berlin und vielleicht auch in anderen Fabriken zur Darstellung von Schwefelsäure angewandt. Die Röstung geschieht zum Theil auf Thonplatten, zum Theil in Oefen mit engen Roststäben; es werden gute, zur Schwefelsäurefabrikation taugliche Gase gewonnen.

Auch die Zinkblende hat in den letzten Jahren eine ausgedehntere Verwendung zur Darstellung von Schwefelsäure gefunden und wird aller Wahrscheinlichkeit nach demnächst in grösserem Umfange für diesen Zweck benutzt werden. Es ist das Verdienst der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen, die Verwerthung der beim Rösten der Zinkblende entweichenden Gase consequent studirt und am vollkommensten durchgeführt zu haben. Schon vor zwanzig Jahren wurde in Stolberg nach einem Patent von F. W. Hasenclever in einem Flammofen, der zwei Etagen hatte, Zinkblende geröstet. Die obere Sohle desselben bildete eine aus Gewölben construirte Muffel, in welcher eine Vorröstung von Zinkblende stattfand; die sich entwickelnde schwefelige Säure wurde in die Bleikammern geleitet. Auf dem unteren Herde wurde alsdann die Abröstung des Erzes vervollständigt. Bei niedrigem Kiespreise rentirte sich die Blenderöstung

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries. 1862, 15.

nicht, da die Entschwefelung in der Muffel unvollständig blieb und Gase mit einem zu geringen Gehalte an schwefliger Säure in die Bleikammer gelangten. Verbessert wurde der einfache Muffelofen durch Eugen Godin, dessen Idee aber erst 1865 nach seinem Tode in Stolberg ausgeführt wurde. Die Erze hatten, ehe sie auf die von den Feuerungsgasen erhitzte Sohle des Flammofens gelangten, sieben übereinanderliegende Platten aus feuerfestem Thon zu passiren. Die unten abgerösteten Erze wurden ausgezogen, die Beschickung der zweiten Platte auf die erste geschoben, die der dritten auf die zweite u. s. f., und in die siebente Abtheilung frisches Erz eingefüllt. Die Abröstung erfolgte in diesem Ofen in befriedigender Weise und die Gase waren reich an schwefliger Säure; dagegen war der Arbeitslohn kostspielig und der Gasverlust während der Beschickung bedeutend. Gab man stärkeren Zug, so wurden die Gase durch den Eintritt der Luft bei den Thüren zu sehr verdünnt.

Im Jahre 1866 wurde in Stolberg der Gerstenhöfer'sche Ofen zur Blenderöstung eingeführt und längere Zeit benutzt. Es gelang jedoch im günstigsten Falle, nur die Hälfte des Schwefelgehaltes der Zinkblende nutzbar zu machen; dagegen war die Menge Flugstaub (bei dem meist feinkörnigen Zustande der dort verwendeten Zinkblende) ausserordentlich gross, so dass sich der Schüttofen für Blenderöstung in Stolberg ebensowenig als in Borbeck und Swansea bewährt hat.

Seit dem Jahre 1870 combinirte man in Stolberg den vor Jahren angewandten Muffelofen mit einem System von Platten nach der Construction von Hasenclever & Helbig. Das System hat seitdem unter Beibehaltung des Princips der geneigten Platten wesentliche Modificationen erfahren, bis sich ein Röstofen für Zinkblende ausgebildet hat, der seit einigen Jahren in unveränderter Form beibehalten werden konnte [1]). Die Feuergase, welche die Muffel umspült haben, erhitzen von unten eine aus Platten gebildete geneigte Ebene von etwa 8 m Länge. Auf dieser geneigten Fläche rutscht das Erz abwärts bis zu einer am unteren Ende befindlichen Walze und gelangt in dem Maasse, als diese bewegt wird, zuerst in die Muffel, wird dann durch Handarbeit in den unteren Herd gekrückt und dort zur Zinkverhüttung fertig geröstet. Die an schwefliger Säure noch armen Gase, welche von der Muffel entweichen, passiren die geneigte Ebene, reichern sich dort an und rösten die Blende vor. Da feinkörnige Körper beim Anschütten in Haufen an ihrer Oberfläche einen annähernd constanten Winkel von 33 Grad bilden, so würde beim Herabrutschen auf der mit 43 Grad geneigten Fläche am Ende der schiefen Ebene eine mehr als 1·5 m hohe Erzschicht entstehen und eine Röstung im Innern unmöglich

[1]) Hasenclever u. Helbig, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1872, 705.

sein. Damit die Erzschicht nicht zu dick wird, sind von 50 zu 50 cm, senkrecht zur geneigten Fläche, Scheidewände angebracht, welche mit einem Abstande von einigen Centimetern bis zur geneigten Ebene eingemauert sind. Auf diese Weise werden auf der ganzen Fläche dünne Erzschichten hergestellt. Der so construirte Ofen functionirt in Oberhausen und Stolberg und ist in Lethmathe bei Iserlohn und Rosdzin in Schlesien im Bau begriffen. Der Kohleverbrauch ist derselbe wie bei den in den Zinkhütten üblichen gewöhnlichen Röstöfen (28 p. C. Steinkohlen auf 100 rohe Zinkblende). Der Arbeitslohn stellt sich um 1·60 Mark pro 100 Kg rohe Blende höher.

In Freiberg kommt eine schwarze Blende, welcher in nicht unbeträchtlichen Mengen Schwefelkiese beigemengt sind, für die Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung, indem die Stückerze in grossen Schachtöfen (Kilns) vorgeröstet werden. Die Abbrände werden alsdann gemahlen und in einem Flammofen ohne Benutzung der schwefligen Säure fertig geröstet.

Schwefelsäurebildung in Bleikammern. Wie in früheren Jahren sind auch in letzter Zeit wieder Vorschläge gemacht worden, die Bleikammern der Schwefelsäurefabrikation durch andere Apparate zu ersetzen. Verstraet[1]) will zu diesem Zwecke Colonnen aus Thongefässen in Anwendung bringen. Die Methode von Verstraet hat ebensowenig wie frühere Vorschläge zur Darstellung von Schwefelsäure nach einem anderen, als dem herkömmlichen Verfahren praktische Bedeutung erlangt.

Der chemische Vorgang bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern und die damit zusammenhängenden Reactionen sind in letzter Zeit weiter aufgeklärt worden.

Reich[2]) führte eine Untersuchungsmethode für schweflige Säure in den Röstgasen der verschiedenen Oefen ein, welche vielfach in Gebrauch gekommen ist. Es wird hierzu eine Lösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt angewandt, der man etwas Stärke zusetzt. Durch Aspiration wird das zu untersuchende Gas so lange durch die blaue Flüssigkeit geleitet, bis Entfärbung eintritt. Hat man das Volumen der aspirirten Gase gemessen, so kennt man den Gehalt derselben an schwefliger Säure. Diese Untersuchungsmethode hat den grossen Vortheil, dass sie von einem gewöhnlichen Arbeiter genau ausgeführt werden kann und man im Laboratorium nur die Jodlösung herzustellen braucht.

Die der Theorie nach vortheilhafteste Zusammensetzung der Röstgase ist zuerst von Gerstenhöfer durch Rechnung festgestellt und

---

[1]) Verstraet, Dingl. pol. J. CLXXIX, 63; Wagn. Jahresber. 1865, 226.
[2]) Reich, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1858.

bereits im Jahre 1866 verschiedenen chemischen Fabriken mitgetheilt worden. Dieselbe Berechnung mit geringer Abweichung hat später auch Schwarzenberg[1]) gegeben. Nach dessen Annahme sollen bei gutem Kammergange die Austrittgase noch 5 Volumprocente Sauerstoff enthalten; es ergeben sich daher als normale Zusammensetzung der Gase beim Eintritt in die Bleikammer für den Betrieb mit Schwefel:

11·23	Volumprocente	schweflige Säure,
9·77	„	Sauerstoff,
79·00	„	Stickstoff,

und für den Betrieb mit Schwefelkies (bei 6·4 p.C. Sauerstoff beim Austritt aus der Kammer):

8·59	Volumprocente	schweflige Säure,
9·87	„	Sauerstoff,
81·54	„	Stickstoff,

Da für je 1000 g Schwefel, welcher in der Form von Zweifach-Schwefeleisen benutzt wird, 8144·9 l und für 1000 g Schwefel, welcher in freiem Zustande verbrannt wird, nur 6199 l Gas, auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck berechnet, in die Kammer gelangen, so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Zweifach-Schwefeleisen verwendet wird, $\frac{8144 \cdot 9}{6199} = 1 \cdot 314$mal so viel Gas, als wenn man sie in freiem Zustande verbrennt. Diese Zahl repräsentirt das Verhältniss des für die Röstung von Kies gegenüber dem Betrieb mit Schwefel nothwendigen grösseren Bleikammervolums für die gleiche Production von Schwefelsäure. Gerstenhöfer nimmt für die beim Kammerbetrieb austretenden Gase, sowohl bei der Röstung von Schwefelkies als bei der Verbrennung von Schwefel einen normalen Gehalt von sechs Volumprocenten Sauerstoff an. Es ergiebt sich alsdann als theoretisch vortheilhafteste Zusammensetzung der Eintrittsgase, beim Verbrennen von Schwefel:

10·65	Volumprocente	schweflige Säure,
10·35	„	Sauerstoff,
79·00	„	Stickstoff.

Bei der Röstung von Schwefelkies:

8·80	Volumprocente	schweflige Säure,
9·60	„	Sauerstoff,
81·60	„	Stickstoff.

Die Angaben über den Gehalt an Sauerstoff in den Austrittgasen der Kammer variiren innerhalb weiter Grenzen. Nach R. Wagner[2]) soll die aus der Kammer austretende Luft nicht mehr als 2 bis 3 p.C. Sauerstoff enthalten. Scheurer-Kestner giebt in einer Privatmittheilung an A. W. Hofmann an, dass die Gase beim Austritt aus der

---

[1]) Schwarzenberg, Bolley's Handb. d. Techn. II, 355. [2]) R. Wagner, Chem. Techn. 9. Aufl. 1873. II, 235.

Bleikammer 6 p. C. Sauerstoff enthielten (abgesehen von dem in den nitrosen Säuren enthaltenen Sauerstoff). Diese schwankenden Angaben rühren wohl daher, dass manche Fabrikanten mit, manche ohne Gay-Lussac's Absorptionsthurm für nitrose Säure arbeiten.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes sind neuerdings verschiedene Apparate eingeführt worden mit besonderer Berücksichtigung des Bedürfnisses, dass in kurzer Zeit zuverlässige Proben von einem Arbeiter gemacht werden können.

Mit vollem Recht hebt Winkler [1]) die hohe Bedeutung von Gasanalysen für die Technik hervor und beschreibt einen von ihm für diesen Zweck construirten Apparat.

Auch Max Liebig [2]) hat für den gleichen Zweck einen recht brauchbaren Apparat genau beschrieben.

Von besonderem Interesse für Theoretiker und Praktiker sind die Untersuchungen über die Theorie der Schwefelsäurefabrikation von R. Weber in Berlin. Die ersten Publicationen über diesen Gegenstand datiren aus dem Jahre 1862. Weber [3]) analysirte die sogenannten Bleikammerkrystalle und stellte die Formel dafür auf

$$HO\,SO_3 + NO_3\,SO_3,$$

in der heutigen Schreibweise ausgedrückt:

$$H_2SO_4 + N_2O_3\,SO_3.$$

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung wurde später auch von anderen Chemikern bestätigt [4]).

In den späteren Mittheilungen verbreitet sich Weber [5]) über den chemischen Vorgang in den Bleikammern; er weist hierbei auf die Wirkung der salpetrigen Säure hin und nimmt je nach der grösseren oder geringeren Dampfmenge verschiedene Reactionen bei der Schwefelsäurebildung an.

Kolb [6]) entwickelt die verschiedenen Theorien der Schwefelsäurefabrikation in historischer Reihenfolge und ist der Ansicht, dass Peligot die beste Erklärung für die Bildung von Schwefelsäure gegeben habe. Peligot machte 1844 darauf aufmerksam, dass sich bei regelmässigem Kammergange niemals Bleikammerkrystalle bilden. Er behauptet, es sei die Salpetersäure, welche die schweflige Säure zur Schwefelsäure oxydire und stellt für den Bleikammerprocess eine Reihe von Gleichungen auf:

---

[1]) Winkler, Journ. f. prakt. Chem. VI, 301. [2]) Max Liebig, Dingl. pol. J. CCVII, 37. [3]) R. Weber, Journ. f. prakt. Chem. LXXXV, 423. [4]) Rammelsberg, Ber. Chem. Ges. 1872, 310. [5]) R. Weber, Pogg. Ann. CXXVII, 543 und CXXX, 329. [6]) Kolb, in der Seite 154 citirten Schrift, 22.

$$NO_5 + SO_2 + aq. = NO_4 + SO_3 + aq.$$
$$2NO_4 + aq. = NO_3 + NO_5 + aq.$$
$$3NO_3 + aq. = 2NO_2 + NO_5 + aq.$$
$$NO_2 + 2O = NO_4.$$

In die heutige Schreibweise übersetzt, nehmen diese Formeln folgende Gestalt an:

$$N_2O_5 + SO_2 + H_2O = N_2O_4 + H_2SO_4$$
$$2N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2(HNO_3)$$
$$3N_2O_3 + H_2O = 4NO + 2(HNO_3)$$
$$2NO + 2O = N_2O_4.$$

Winkler[1]) nimmt an, dass der Process der Schwefelsäurebildung im Wesentlichen auf der Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Untersalpetersäure unter dem Einfluss des Wasserdampfes beruhe. Nach seiner Ansicht entsteht hierbei die Verbindung von Schwefelsäure und salpetriger Säure, welche sich in Form der oft beobachteten weissen Nebel zu Boden senkt, hier mit der dünnen heissen Kammersäure in Berührung kommt und sich in derselben auflöst, wobei salpetrige Säure in Gasform frei wird, welche ein neues Quantum schwefliger Säure oxydirt, sich dabei in Stickoxyd verwandelnd, welches, indem es sich des vorhandenen Sauerstoffs bemächtigt, zu Untersalpetersäure wird und so den Kreislauf aufs Neue eröffnet.

Hasenclever[2]) in seiner Abhandlung über Röstöfen nimmt an, die Reaction erfolge so, dass sich bei Gegenwart von Wasserdampf aus schwefliger Säure und salpetriger Säure Schwefelsäure und Stickoxyd erzeugen; das Stickoxyd werde alsdann durch die Luft wieder in salpetrige Säure verwandelt, welche den Process der Schwefelsäurebildung weiter fortsetze.

Fr. Bode[3]) behauptet, diese Vorstellung Hasenclever's verstosse gegen das logische Denken, da nach dessen Formeln die Zersetzung und Neubildung der salpetrigen Säure unter gleichen Bedingungen gleichzeitig von statten gehen müsse und stehe überdies mit der Auffassung von Winkler und mit bekannten chemischen Sätzen in Widerspruch. Hierzu verdient bemerkt zu werden, dass nach Bode's Ansicht jede Theorie der Schwefelsäurebildung gegen das logische Denken verstossen muss, sei es, dass nach Berzelius die salpetrige Säure, nach Winkler die Untersalpetersäure oder nach Peligot die Salpetersäure den Sauerstoff an die schweflige Säure überträgt.

Unbestritten ist, dass in der Bleikammer Stickoxydgas wiederholt oxydirt und reducirt wird und wenn man allerdings annehmen muss, Zersetzung und Neubildung finde zu gleicher Zeit statt, so ist damit

---

[1]) Winkler in der Seite 154 citirten Schrift, 20. [2]) Hasenclever, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1870, 706. [3]) Fr. Bode in der S. 154 citirten Schrift, 57.

nicht behauptet, dass sie unter denselben Bedingungen stattfinde. Molecule von Wasserdampf, Sauerstoff, nitroser Säure, schwefliger Säure und Schwefelsäure durchziehen in einer Stickstoffatmosphäre die Bleikammer von einem Ende zum anderen. Nach Schwarzenberg's Berechnung der procentischen Zusammensetzung der Eintrittsgase beim Kiesbetrieb ergiebt sich ein Verhältniss von 53·5 Volumprocenten Sauerstoff und 46·5 Volumprocenten schwefliger Säure. Also schon zu Anfang des Processes sind mehr Sauerstoffmolecule als Molecule schwefliger Säure in dem Gasgemenge vorhanden; im weiteren Verlaufe der Reaction muss der Sauerstoffgehalt noch zunehmen, da mit der Bildung von Schwefelsäure auf je 2 Vol. schwefliger Säure nur 1 Vol. Sauerstoff aus der Mischung entfernt wird. Sobald ein Molecul nitroser Säure zu Stickoxyd reducirt wurde, verschwindet aus dessen nächster Nähe reducirende schweflige Säure und wird daher die Oxydation gleich wieder erfolgen können, wenn das Gasgemenge in das durch die Schwefelsäurebildung erzeugte Vacuum eintritt. Treffen alsdann die Molecule von nitroser Säure und schwefliger Säure im weiteren Verlaufe wieder zusammen, so wiederholt sich die Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd, welches seinerseits wieder in nitrose Säure übergeht. Die Oxyde des Stickstoffs werden daher vorwiegend in der Form von nitroser Säure, weniger als Stickoxydgas die Kammer durchziehen und in der That scheint die schwach gelbliche Farbe der Gase in der Bleikammer, wo man sie durch Oberlicht und seitliche Fenster (welche in einigen Kammern, z. B. in der Schwefelsäurefabrik zu Nienburg, angebracht sind) stets beobachten kann, auch zu dieser Annahme zu berechtigen.

Hasenclever nahm die salpetrige Säure als das oxydirende Agens für die schweflige Säure an, weil nach den Untersuchungen von Weber Stickoxydgas und Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelsäurehydrat selbst bei Sauerstoffüberschuss, nicht wie gewöhnlich Untersalpetersäure, sondern salpetrige Säure bilden und weil Winkler in den aus der Bleikammer in den Gay-Lussac'schen Thurm eintretenden Gasen vorwiegend salpetrige Säure nachgewiesen hat.

So lange übrigens von den verschiedenen Theorien der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern, welche Berzelius, Davy, de la Provostaye, Peligot, Weber, Winkler u. A. nach einander aufgestellt haben, nicht die eine oder andere durch exacte Versuche endgültig festgestellt worden ist, begnügt man sich zweckmässig mit der Auffassung, welche Clément und Désormes[1]) schon im Anfange dieses Jahrhunderts aussprachen: „*Ainsi l'acide nitrique n'est que l'instrument*

[1]) Clément u. Désormes, *Theorie de la fabrication de l'acide sulfurique.* Ann. chim. phys. LIX, 329.

de l'oxygenation complète du soufre; c'est sa base le gaz nitreux, qui prend l'oxygène à l'air atmosphérique pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état, qui lui convienne."

Weber hat auch über die Verluste an Salpeter interessante Beobachtungen gemacht. Er wies nach, dass nicht nur durch Entweichen von Stickoxyd und salpetriger Säure Verluste an Salpetersäure entstehen können, sondern dass salpetrige Säure bei Ueberschuss von Wasser durch schweflige Säure leicht zu Stickoxydulgas reducirt wird. Auch Fremy [1]) fand, dass in den Eintrittsgasen der Bleikammer nitrose Säure zu Stickoxydul und selbst zu Stickstoff reducirt wird, wenn die schweflige Säure zu heiss und zu concentrirt ist. Kuhlmann berichtete über denselben Gegenstand in der Jury der Wiener Ausstellung und schreibt ausführlich darüber an A. W. Hofmann [2]) wie folgt:

„In der Schwefelsäurefabrikation ist das Verhalten des Stickstoffoxydes schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, doch blieben immer noch einige Punkte unaufgeklärt. So sind auch noch die zwei folgenden Fragen zu beantworten:

1. Unter welchen Umständen wird Stickstoffoxyd in Stickstoffoxydul verwandelt und

2. ist dieses Stickstoffoxydul das einzige Product, das bei der Desoxydation des Stickstoffoxyds durch schweflige Säure entstehen kann. Zur Lösung dieser Fragen schien es zweckmässig, nicht die Reactionen in der Bleikammer zu studiren, sondern direct die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stickoxyd bei Abschluss der Luft einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Die beiden Gase wirken immer mehr oder weniger auf einander ein, indem sich die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoffs des Stickstoffoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Um zu sehen, wie weit die Desoxydation des Stickstoffoxydes gehen kann, wurde ein Platinschwamm eingeführt, der bekanntlich die Reactionen zwischen gasförmigen Körpern wesentlich erleichtert. Das Stickstoffoxyd kann auf diese Weise vollständig zu Stickstoff reducirt werden, indem sich die entsprechende Menge Schwefelsäure erzeugt

$$SO_2 + NO = SO_3 + N.$$

Aber auch ohne Platinschwamm vollzieht sich diese Reaction, obwohl nur unvollständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich etwas Schwefelsäure und je höher die Temperatur steigt, desto energischer wirken die beiden Gase auf einander ein. Es ist möglich, dass sich vor der vollständigen Reduction des Stickstoffoxyds zu Stickstoff zunächst Oxydul bildet; was aber bei diesen Fragen am meisten ins Gewicht fällt, ist, dass die Reduction nicht bei der Bildung von Stickstoffoxydul stehen bleibt. Wird schweflige Säure bei erhöhter

---

[1]) Fremy, Compt. rend. LXX, 61. [2]) Privatmittheilung.

Temperatur mit Stickstoffoxyd in Contact gebracht, so findet eine vollständige Reduction zu Stickstoff statt. Die Temperatur spielt also bei diesen Umsetzungen eine grosse Rolle. In der Schwefelsäurefabrikation ist deshalb Sorge zu tragen, dass die Gase nicht bei zu hoher Temperatur auf einander einwirken und namentlich ist die Salpeterzersetzung in den heissen Gasen der Röstöfen absolut zu verwerfen. Werden zur Concentration der Kammersäure Glover'sche Thürme angewandt, so müssen diese mit einer Säure gespeist werden, die möglichst frei ist von salpetriger Säure, denn sonst treten analoge Verhältnisse ein, wie bei der erwähnten Salpeterzersetzung, wo die Reduction zu weit geht."

In der That lassen die Verluste an Salpeter bei der vollständigen Absorption der salpetrigen Säure im Gay-Lussac'schen Thurme eine Reduction zu Stickstoffoxydul oder Stickstoff bei der Schwefelsäurefabrikation unter gewissen Umständen vermuthen. Zur Verwerthung der im Laboratorium gesammelten Erfahrungen für die Praxis wird es noch nöthig sein zu ermitteln, bei welcher Concentration der Gase und bei welcher Temperatur die beschriebene Reduction stattfindet. Kuhlmann's Beobachtungen mögen in vielen Fällen zutreffend sein; ganz allgemeine Geltung können sie indessen nicht haben, da nach der Erfahrung des Verfassers Fabriken ein Minimum von Salpeter verbrauchen, obwohl sie die Zersetzung desselben im Schwefelofen und in den vom Kiesbrenner zu den Bleikammern führenden Canälen vornehmen.

P. W. Hofmann [1]) theilte der deutschen chemischen Gesellschaft mit, dass, wenn man schweflige Säure in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure leitet, welche das Volumgewicht 1·7 besitzt, die Salpetersäure zu Verbindungen reducirt wird, die mit der vorhandenen concentrirten Schwefelsäure die sogenannten Kammerkrystalle erzeugen, ohne dass dabei merkbare Mengen von Stickstoffoxydul gebildet würden. Ein ganz anderes Verhalten beobachtet man dagegen, wenn statt der Schwefelsäure von 1·7 Vol.-Gew. eine mit Salpetersäure geschwängerte verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, die z. B. 1·5 Vol.-Gew. besitzt. In diesem Falle wirkt die schweflige Säure tiefer eingreifend auf die Salpetersäure, es bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Stickstoff, oder was für den Schwefelsäurefabrikanten ungefähr dasselbe ist, Stickstoffoxydul. Die Erklärung scheint einfach darin gesucht werden zu müssen, dass in letzterem Falle keine concentrirte Schwefelsäure vorhanden ist, mit welcher sich die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Bleikammerkrystallen vereinigen können. Nach Feststellung dieser Thatsachen suchte er für die Schwefelsäurefabrikation auf folgende Weise davon Nutzen zu ziehen:

Er verringerte in der ersten Kammer (sogen. Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur Schwefelsäure von 1·7 Volumgewicht

[1]) P. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. 1870, 5.

producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriumsversuche in der Art bestätigt, dass eine viel geringere Quantität Salpetersäure für dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man ausserdem noch die Vorsichtsmaassregel, dass man, wenn durch ein Versehen das Volumgewicht der Kammersäure gefallen ist, dasselbe durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat wieder auf 1·7 Volumgewicht erhöht, so lässt sich dadurch ein geringerer Verbrauch von 1 Kg Salpetersäure für 100 Kg Schwefel erzielen.

In den Chemical News [1]) ist der Vorschlag P. W. Hofmann's von Gibbins, Peter Spence u. A. eingehend erörtert, das Verfahren auch in deutschen chemischen Fabriken bereits versuchsweise eingeführt worden.

Winkler [2]) veröffentlichte 1867 interessante Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken. Es resultiren aus seinen Versuchen folgende Hauptsätze:

„a. Stickoxydgas wird nicht von Schwefelsäurehydrat absorbirt.

b. Die Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit salpetriger Säure erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwickelung; die Verbindung ist eine innige, chemische, welche auch durch bedeutende Temperaturerhöhung nicht gelöst, dagegen aber durch Zutritt von Wasser augenblicklich aufgehoben wird. Es tritt diese Verbindung bei der Schwefelsäurefabrikation in festem Zustande in den sogenannten Bleikammerkrystallen auf; in gelöster flüssiger Form findet sie sich in der aus den Coaksthürmen des Gay-Lussac'schen Condensationsapparates abfliessenden Schwefelsäure. Stickoxydgas und Sauerstoff vereinigen sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäurehydrat nicht wie gewöhnlich zu Untersalpetersäure, sondern sie bilden salpetrige Säure auch bei Sauerstoffüberschuss.

c. Untersalpetersäure ist im flüssigen wie gasförmigen Zustande mit Schwefelsäurehydrat verbindbar, doch ist die Vereinigung, falls sie überhaupt chemischer Natur sein sollte, eine sehr lose. Durch Erhitzung wird dieselbe völlig aufgehoben und es entweicht hierbei die Untersalpetersäure entweder im unveränderten Zustande, oder sie zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung tritt, und in Sauerstoffgas, welches entweicht. Die Art der Zersetzung ist vom Concentrationsgrade der angewendeten Schwefelsäure abhängig.

d. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nur mechanische Gemische zu bilden, welche bei der Erhitzung in entweichende Salpetersäure, Sauerstoffgas und in nitrose Schwefelsäure zerfallen.

---

1) Chem. News 1870, 106, 132, 141, 164, 189, 200, 212, 224. 2) Winkler in dem Seite 154 citirten Werke.

e. Salpetrige und schweflige Säure geben, falls Feuchtigkeit zugegen ist, bei ihrem Zusammentreffen Schwefelsäurehydrat und entweichendes Stickoxydgas.

f. Untersalpetersäure bildet in Berührung mit feuchter schwefliger Säure nitrose Schwefelsäure in festem, krystallisirtem Zustande."

Bei den meisten Schwefelsäurefabriken fehlte noch vor zehn Jahren der Gay-Lussac'sche Thurm zur Absorption der salpetrigen Säure, welche am Ende der Bleikammer entweicht. In manchen Fabriken war ein solcher Bleithurm vorhanden, wurde aber meist gar nicht benutzt. Gay-Lussac in Verbindung mit Lacroix führte schon 1842 sein Verfahren ein (in Chauny [Aisne] Frankreich), um die aus den Bleikammern entweichenden Stickstoffverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure zu absorbiren und so von Neuem für die Darstellung von Schwefelsäure nutzbar zu machen, zu einer Zeit also, wo die Schwefelsäure noch fast ausschliesslich aus Schwefel dargestellt wurde. In Fabriken, welche mit Schwefel arbeiten, ist meist eine regelmässige Gasentwickelung und wurden daher auch damals hinsichtlich des Salpeterverbrauchs zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Mit der Einführung des Schwefelkieses, zumal als man noch die ersten unvollkommenen Röstöfen betrieb, gestaltete sich die Gaszuführung minder regelmässig und wurde dadurch der Process in den Bleikammern vielfachen Störungen unterworfen. Der Gay-Lussac'sche Apparat fing daher an, schlechte Betriebsresultate zu geben. Heute, nachdem Gerstenhöfer und Schwarzenberg Berechnungen über die theoretisch vortheilhafteste Zusammensetzung der Röstgase angestellt haben, nachdem man gelernt hat, durch einfache Bestimmung der schwefligen Säure die Zusammensetzung der Gase nach Reich zu controliren, nachdem überhaupt durch die Untersuchungen von Weber und Winkler über den Process der Schwefelsäurebildung mehr Licht verbreitet worden ist, wird auch mit den Kiesöfen eine regelmässige Gasentwickelung erzielt. Mit gutem Erfolge wurde daher der Gay-Lussac'sche Apparat 1865 in Freiberg eingeführt und so betrieben, dass die Resultate hinsichtlich des Salpeterverbrauchs alle früheren übertreffen. Gerstenhöfer hat das Verdienst, zu diesen Errungenschaften beigetragen und die Erfahrungen von Freiberg weiter verbreitet zu haben, so dass bereits in Aussig, Lessing, Hautmont, Berlin, Brüssel, Griesheim, Hannover, Stolberg und in anderen Fabriken Gay-Lussac'sche Thürme nach Freiberger Muster eingeführt sind. Seitdem man angefangen hat, regelmässige Bestimmungen der schwefligen Säure in den Röstgasen nach Reich auszuführen und regelmässig die Thurmsäure aus dem Gay-Lussac'schen Apparate nach Winkler auf salpetrige Säure zu untersuchen, hat eine neue Aera für die Schwefelsäurefabrikation begonnen.

Die Details der Apparate, wie sie zuerst in Freiberg angewandt

wurden, sind von Schwarzenberg[1]) mitgetheilt worden. Derselbe giebt auch die Beschreibung des zur regelmässigen Benetzung des Cokes in Thürmen, zuerst in Aussig angewendeten Segner'schen Rades.

Die Zersetzung der nitrosen Säure fand früher allgemein in einer sogenannten Kochtrommel mit Dampf statt. Da dieser Apparat häufigen Reparaturen unterworfen ist, so lässt man in einigen Fabriken die nitrose Schwefelsäure auf Cascaden von Thongefässen, die im Innern der Bleikammer aufgestellt sind, mit Wasser zusammenfliessen, wobei die Zersetzung erfolgt. Neuerdings wird der Glover'sche Thurm, von welchem im nächsten Abschnitt noch die Rede sein wird, mit bestem Erfolge zu diesem Zwecke benutzt. Ein Gemenge von Kammersäure und nitroser Schwefelsäure aus dem Gay-Lussac'schen Apparat fliesst von oben in den Glover'schen Thurm. Von unten treten die heissen Röstgase ein und concentriren die Schwefelsäure auf 1·7 Volumgewicht. Die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe zersetzen die nitrose Schwefelsäure so vollständig unter Mithilfe der schwefligen Säure, dass die concentrirte Säure aus dem Glover'schen Thurm ganz frei von Stickstoffverbindungen ist, während die Zersetzung in der Kochtrommel und auf der Cascade schwer so zu leiten ist, dass nicht doch dann und wann unvollständig zersetzte Säure abfliesst.

Was die Construction der Bleikammern betrifft, so herrschen über die zweckmässigste Form noch verschiedene Ansichten. A. W. Hofmann[2]) sprach im Berichte der Londoner Ausstellung die Ansicht aus, dass die Bildung von Schwefelsäure unabhängig sei von der Oberflächen-Wirkung und wird diese Erfahrung von vielen alten Fabrikanten bestätigt. Stas[3]) hat in der chemischen Fabrik von de Hemptine in Brüssel auch durch Versuche bewiesen, dass die Schwefelsäureproduction unter sonst gleichen Umständen dem Kammervolum proportional sei. Smith[4]) spricht in der mehrfach citirten Broschüre die Ansicht aus, dass das Innere einer Bleikammer noch ein unbekanntes Land sei und macht als Beitrag zur Erforschung desselben interessante Angaben über den Gehalt der Kammergase an schwefliger Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Unter Anderem hat er gefunden, dass in der Nähe der fertigen Schwefelsäure die Neubildung am grössten sei und glaubt sich aus seinen Untersuchungen zu dem Schlusse berechtigt, dass diejenige Kammer die beste sei, welche eine Höhe von 3 m, eine Breite von 9 m und eine Länge von 60 m habe. Verfasser hat die Ansicht von Smith nicht bestätigt gefunden. Er hing in verschiedener Höhe der Bleikammern gleich grosse Bleischalen auf,

---

[1]) Schwarzenberg in dem Seite 154 citirten Werke, 385. [2]) A. W. Hofmann, Reports by the juries, 99. [3]) A. W. Hofmann, Reports by the juries, 14. [4]) Smith in der Seite 155 citirten Schrift, 22.

welche von einem Deckel im Abstande von 30 cm überdacht waren und bestimmte das Quantum Schwefelsäure, welches sich in derselben Zeit in den verschiedenen Gefässen gebildet hatte. Smith hat wahrscheinlich Gase aus der Kammer aspirirt und darin die Schwefelsäure bestimmt. Es versteht sich von selbst, dass auch dann, wenn die Schwefelsäure sich überall gleichmässig bildet, die von unten gezogenen Proben dennoch eine grössere Quantität Schwefelsäure zeigen müssen, da die oben gebildete Schwefelsäure abwärts fällt. Smith scheint daher in diesem Falle aus seinen Untersuchungen nicht den richtigen Schluss gezogen zu haben. Aus der für den gleichen Cubikinhalt ziemlich gleichmässigen Schwefelsäureproduction in verschiedener Höhe der Bleikammer schloss Hasenclever, dass innerhalb gewisser Grenzen diejenige Kammer die beste sei, welche für einen Cubikmeter Inhalt am wenigsten Quadratmeter Blei gebrauche.

Die Bleikammer, welche Hasenclever zuletzt in der chemischen Fabrik Rhenania bei Stolberg aufführte, hat 10 m Höhe, 10 m Breite und 40 m Länge; erfordert also per cbm Inhalt 0·45 qm Blei. Bei fast allen früheren Kammerbauten wurde mehr Blei verbraucht [1]).

Berechnung der producirten Schwefelsäure. Ueber den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure existiren in den chemischen Fabriken verschiedene mehr oder weniger von einander abweichende Tabellen. In den neuesten Lehrbüchern von Graham-Otto, Wagner, Bolley (Schwarzenberg) und Anderen haben die Angaben von Bineau als die richtigsten Eingang gefunden. In vielen Schwefelsäurefabriken rechnet man dagegen immer noch nach den älteren Angaben von Vauquelin, d'Arcet, Dalton und Ure. Bei Aufstellung der letzteren Tabellen wird angenommen, dass die Schwefelsäure des Handels von 66° B. nicht reines Hydrat sei, sondern bei einem Volumgewicht von 1·830 etwa 6 bis 7 p. C. Wasser mehr als H_2SO_4 enthalte. In neuester Zeit

[1]) Im Anschluss an die Mittheilungen des Hrn. Verfassers über den Process in der Bleikammer, erwähnen wir noch des neuerdings von H. Sprengel gemachten Vorschlags (Engl. Patent Nro. 3189, 1873), die Kammer statt mit Wasserdampf mit Wasserstaub zu speisen. Das Wasser wird im Innern der Kammer durch Einblasen von Luft oder von Wasserdampf durch einen Wasserstrahl in einen Staubregen verwandelt. Der Apparat, mit welchem dieses Zerstäuben des Wassers bewerkstelligt wird, basirt auf dem Princip, welches dem auch in der Medicin angewendeten „*Pulverisateur*“ oder dem „*Rafraichisseur*“ der Parfumeure (in England unter dem Namen „*Atomiser*“ bekannt) zu Grunde liegt. Der Vortheil, welchen die Einführung „pulverisirten“ Wassers bietet, ist zunächst eine Ersparniss von Brennmaterial. Laut Berichten, welche dem Herausgeber zu Ohren gekommen sind, wäre die Einführung von Wasserstaub bereits in mehreren Fabriken mit Vortheil angewendet worden. — Für diejenigen Fabriken, welche sich des Glover'schen Thurmes bedienen, ist diese Neuerung von geringerer Bedeutung.

[A. W. H.]

hat J. Kolb [1]) ausführliche und genaue Untersuchungen über den Gehalt von Säuren verschiedener Volumgewichte an Monohydrat veröffentlicht, durch welche die Angaben von Bineau zum grössten Theil ihre Bestätigung finden. Der Unterschied, welcher in dieser Beziehung bisher geherrscht hat, rührt aber nicht nur von den ungleichen Gehalten her, welche verschiedene Tabellen geben, sondern auch von der ungleichen Graduirung der Beaumé'schen Aräometer selber. Gerlach [2]) hat eine interessante Zusammenstellung der Volumgewichte gegeben, welche den einzelnen Graden der Aräometerscale entsprechen.

Da in den Schwefelsäurefabriken meist nur nach Beaumé-Graden gerechnet wird, so ist eine einheitliche Graduation dieses Aräometers sehr zu wünschen. Kolb hat auch bereits in der von ihm aufgestellten Tabelle eine neue, von vielen bereits adoptirte Graduation eingeführt, wo 0 Grad Beaumé gleich ist dem Volumgewicht des Wassers bei 15° C. und 66° B. gleich dem Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei 15° C. (= 1·842). Das Verhältniss von Grad Beaumé und Volumgewicht wird demzufolge ausgedrückt durch die Gleichung

$$d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$$

wo d das Volumgewicht und n den Grad Beaumé bedeutet [3]).

---

[1]) J. Kolb, Bull. indust. de Mulh. 28. Fév. 1872; Wagn. Jahresber. 1873, 252. [2]) Gerlach, Dingl. pol. J. CXCVIII, 313.

[3]) Da sich die chemische Grossindustrie noch immer fast ausschliesslich des Beaumé'schen Aräometers bedient, so ist die oben gegebene Formel für die Umwandlung der Beaumé'schen Grade in Volumgewichte, zumal für den Gebrauch im Laboratorium, von ganz erheblichem Interesse, und es verlohnt sich daher, ihre Herleitung näher zu begründen.

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in einer zweiten Flüssigkeit D von dem Vol.-Gew. d nur bis n^0 einsinkt, so haben die beiden verdrängten ungleichen Flüssigkeitsvolume dasselbe Gewicht, nämlich das Gewicht des Aräometers. Bezeichnet man mit G das Gewicht dieses Aräometers — das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit genommen —, so ist

das Gewicht des von dem Aräometer verdrängten Wasservolums . . = G
das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D vom Vol.-Gew. d = Gd
das Gewicht des durch n Scalentheile verdrängten Wassers . . . . . = n
das Gewicht eines gleichen Volums der Flüssigkeit D . . . . = nd

Nun ist es aber offenbar gerade dieses letztere Gewicht, um welches sich die Gewichte Gd und G von einander unterscheiden, und man hat daher

$$Gd - G = nd,$$

woraus

$$d = \frac{G}{G-n} \quad \text{und} \quad G = \frac{nd}{d-1}$$

folgt.

Für den Fall von Schwefelsäuremonohydrat vom Vol.-Gew. 1·842, in

Es wäre sehr wünschenswerth, wenn sämmtliche Schwefelsäurefabrikanten gleiche Reductionstabellen bei ihren Berechnungen zu Grunde legten, denn bei den Angaben über das Ausbringen von Schwefelsäure von 66° B. aus Kies und Schwefel werden häufig verschiedene Tabellen benutzt, so dass sich dann die Betriebsresultate verschiedener Fabriken nicht immer direct mit einander vergleichen lassen.

Die folgende Zusammenstellung der Angaben verschiedener Tabellen dürfte in dieser Beziehung von Interesse sein:

Grad Beaumé	Vol.-Gew. nach Kolb.	Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat nach:							
		Vauquelin	d'Arcet.	Tabellen verschiedener Fabriken.				Bineau.	Kolb.
10	1·075	11·73	—	11·5	11·40	—	10·98	11·0	10·8
20	1·162	24·01	—	23·3	23·46	—	21·97	22·4	22·2
30	1·263	36·52	—	36·9	36·60	—	35·93	34·9	34·7
40	1·383	50·41	—	51·6	51·49	—	49·94	48·4	48·3
50	1·530	66·54	66·45	66·9	66·17	63·8	63·92	62·7	62·5
60	1·711	84·22	82·34	83·3	82·80	79·4	79·90	78·0	78·1
66	1·842	100·00	100·00	100·0	100·00	94·0	97·87	100·0	100·0

Reinigung der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure des Handels enthält meist geringe Mengen von Blei, Eisen und Arsen, abgesehen von Spuren von Selen oder Thallium, die darin gelöst sein können. Nur bei vereinzelten Fabrikationen kommt es darauf an, dass eine reine Säure im grossen Betriebe angewendet wird, wie z. B. zur Darstellung von eisenfreiem Glaubersalz für Spiegelglasschmelzen. In den meisten Fällen ist der Eisen- und Bleigehalt der Schwefelsäure ihrer Verwendung nicht nachtheilig. Will man die Metallsalze aus der Säure entfernen, so lässt sich dieses einfach durch Destillation bewirken.

Die Beseitigung des Arsengehaltes der Schwefelsäure ist von grösserer Wichtigkeit und sind zur Erreichung dieses Zieles verschie-

welchem das Beaumé'sche Aräometer (bei 15°) bis zu 66° einsinkt, erhält man indem diese Werthe in dem letztgenannten Ausdrucke für d und n substituirt werden, für G die Zahl 144·3, und man hat daher

$$d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$$

Die in diesem Ausdrucke figurirende Zahl 144·3 repräsentirt also das Gewicht des Aräometers, wenn das Gewicht eines Wasservolums, welches dem Volum eines Scalentheils entspricht, als Einheit angenommen wird. [A. W. H.]

dene Vorschläge gemacht worden. H. A. Smith[1]) hat ausführliche Untersuchungen über den Arsengehalt von Schwefelkiesen mitgetheilt. Er fand im Schwefelkies von:

Spanien	Tharsis & Co.	1·651	p. C.	Arsen
	Mason . .	1·745	„	„
Belgien		0·943	„	„
Westphalen		1·878	„	„
Norwegen		1·649	„	„
„ (schwefelreich) .		1·708	„	„

Beim Rösten bleibt ein Theil des Arsens in den Abbränden zurück, ein Theil setzt sich in den zur Bleikammer führenden Canälen ab, ein weiterer Theil gelangt in die Schwefelsäure, geht mit dieser in die verschiedenen mit ihrer Hilfe dargestellten Producte über und findet sich schliesslich in dem aus den Sodarückständen regenerirten Schwefel wieder. Nach Smith's Untersuchungen enthält:

Norwegischer Kies (harte Sorte) . . .	1·649	p. C.	Arsen
Nach dem Brennen	0·469	„	„
Schwefelsäure	1·051	„	„
Flugstaub im Canal vor der Bleikammer	46·360	„	„
Kammerschlamm	1·857	„	„
Salzsäure	0·691	„	„
Natriumsulfat	0·029	„	„
Sodarückstand der Auslaugerei . . .	0·442	„	„
Soda	0	„	„
Regenerirter Schwefel	0·700	„	„

Was die Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure anlangt, so sind in den letzten Jahren über diesen Gegenstand mehrere wichtige Beobachtungen gemacht worden.

Bussy und Buignet[2]) haben die gebräuchlichen Methoden der Entfernung dieser Verunreinigung in der Schwefelsäure untersucht und als unzureichend erkannt. Vermittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelbarium erfolgt die Beseitigung des Arsens nicht vollständig. Die Anwendung dieser Mittel erheischt ferner eine starke Verdünnung der zu reinigenden Schwefelsäure. Versucht man die unreine Säure durch Destillation zu reinigen, so erhält man unter Umständen ein arsenfreies Product; in den meisten Fällen destillirt aber arsenhaltige Säure über, Bussy und Buignet haben die Bedingungen festgestellt, unter denen eine arsenfreie Säure gewonnen wird; sie fanden, dass eine Schwefelsäure, welche das Arsen in Form von Arsensäure enthält, durch Destillation ge-

---

[1]) Smith in dem Seite 155 citirten Werke, 5. [2]) Bussy u. Buignet, Dingl. pol. J. CLXII, 454.

reinigt werden kann, nicht aber, wenn dasselbe als arsenige Säure vorhanden ist. Die Arsensäure verbleibt nämlich vollständig im Destillationsrückstande, während die arsenige Säure mit übergeht. Mit Rücksicht hierauf empfehlen Bussey und Buignet die käufliche Säure, welche sowohl arsenige Säure als auch Arsensäure zu enthalten pflegt, mit Salpetersäure zu behandeln, wodurch die arsenige Säure höher oxydirt wird. Die Säure ist alsdann zur Zerstörung der salpetrigen Säure mit etwas Ammoniumsulfat zu vermischen und zu destilliren.

Bückner[1]) hat sein früheres Verfahren zur Beseitigung des Arsens, welches darin bestand, Schwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen, modificirt. Er hat anerkannt, dass vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Arsen sich nicht entfernen lässt, wenn es in Form von Arsensäure in der rohen Schwefelsäure sich befindet. Um die Arsensäure in arsenige Säure überzuführen, wird entweder die zu reinigende rohe Säure zuerst mit etwas Kohle erhitzt und sodann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder es wird das Erhitzen mit Kohle und das Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure gleichzeitig vorgenommen. Da erfahrungsmässig die Säure in den meisten Fällen Arsensäure enthält, so ist die Erhitzung mit Kohle in jedem Falle anzurathen.

Blondlot[2]) empfiehlt die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure bei einer durch Destillation zu reinigenden Schwefelsäure nicht durch Salpetersäure, sondern durch Braunstein oder Kaliummanganat zu bewirken.

Lyte[3]) schlägt vor, die rohe Säure zuerst mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ p. C. Oxalsäure in einer Schale auf 110° zu erhitzen, dann mit chromsaurem Kali zu versetzen, schliesslich zu destilliren. Die Oxalsäure beseitigt die salpetrige Säure, die Chromsäure verwandelt die arsenige Säure in Arsensäure.

In Freiberg und Oker wird die Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff gereinigt und ist dies Verfahren besonders empfehlenswerth, seitdem das Gas nicht mehr in die Flüssigkeit eingeleitet wird. Man lässt die Schwefelsäure in einem Fällthurm abwärts fliessen, in welchem Prismen wie im Gerstenhöfer'schen Ofen, aber von Blei angebracht sind, jedoch mit dem Unterschied, dass eine Kante nach oben und eine Fläche nach unten gekehrt ist. In diesen Fällthurm tritt unten ein Schwefelwasserstrom, welcher aus Rohstein und Schwefelsäure entwickelt wird. Durch das Abfliessen der Säure in dünnen Schichten ist die Ausfällung des Schwefelarsens eine recht befriedigende.

Concentration der Schwefelsäure. Die in den Schwefelsäurefabriken gebräuchlichsten Apparate zur Concentration der Kammersäure sind:

---

1) Bückner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1864, 480. 2) Blondlot, Compt. rend. LVIII, 76. 3) Lyte, Chem. News X, 172.

1. Eindampfpfannen aus Blei, welche auf gusseisernen Platten stehen mit directer Feuerung unter den Platten.

2. Mit oberschlägigem Feuer betriebene Bleipfannen, deren Ränder doppelte Wandungen haben und mit Wasser gekühlt werden können, um das Abschmelzen des Bleies zu verhüten. Oder die Concentration wird bewerkstelligt:

3. durch gespannten Wasserdampf oder

4. durch heisse schweflige Säure.

Bei Anwendung des zuerst angeführten Concentrationsapparates, nämlich der offenen Pfannen mit directem Feuer, hält es der Verfasser [1]) für zweckmässig, das Verdampfen durch Thermometer zu controliren, da bei zu hohen Temperaturen das Blei leicht zerstört wird.

Eingangs der citirten Abhandlung bespricht der Verfasser die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blei und theilt als das Ergebniss seiner Erfahrungen mit, dass ganz reines Blei bei der Concentration von Schwefelsäure mehr angegriffen werde, als weniger reines Metall. Dieselbe Beobachtung ist schon früher von Calvert und Johnson [2]) gemacht worden.

Bestehen die zur Verdampfung verwendeten offenen Pfannen aus nicht gar zu weichem Blei, so können dieselben lange aushalten, wenn der Arbeiter die Concentration mit der nöthigen Sorgfalt überwacht.

Chandelon hat den zweckmässigen Vorschlag gemacht, die Feuergase jeder Schwefelsäureconcentration in einen besonderen kleinen Schornstein zu führen, da man nicht beurtheilen kann, ob ein Schwefelsäureverlust stattfindet, wenn Wasserdampf, Salzsäure und die Feuergase einer chemischen Fabrik zusammen durch einen grossen Schornstein abgeführt werden.

Die gewöhnliche Concentration in offenen Pfannen ist einfach und deshalb noch heute vorwaltend in Anwendung, obwohl sie, was Reparaturen, Kohleverbrauch und Säureverlust anlangt, gerade nicht sehr empfehlenswerth ist.

Der Abdampfofen, in welchem die Flamme die Oberfläche der Säure direct bestreicht, war früher vielfach in England im Gebrauch und wurde in Deutschland wohl zuerst in der chemischen Fabrik zu Lüneburg eingeführt. Die Oefen halten jahrelang ohne Reparatur, brauchen wenig Brennmaterial zur Concentration, haben aber den Uebelstand, dass sehr leicht eine Ueberhitzung stattfindet und alsdann beträchtliche Quantitäten Schwefelsäure mit den Feuergasen entweichen. Aus diesem Grunde sind diese Abdampföfen an vielen Orten, wo sie eingeführt waren, wieder ausser Betrieb gesetzt worden.

---

[1]) Hasenclever, Ber. chem. Ges. VI, 502. [2]) Calvert u. Johnson, Compt. rend. LVI, 140; Dingl. pol. J. 1863, 358.

Die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampf zu concentriren, datirt aus dem Jahre 1865 und rührt von Carlier, dem Dirigenten der chemischen Fabrik in Duisburg, her. Nach verschiedenen dort angestellten Versuchen wird jetzt laut Mittheilungen von F. Curtius das Eindampfen in mit Blei ausgekleideten Holzkästen vorgenommen, welche eine Länge und Breite von 4 m haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45 m Länge, 3 cm lichter Weite und 7 mm Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensationswasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0·60 m und an den Seiten 0·30 m hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen mit dem Dampfkessel in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der Dampfkessel liegt etwas tiefer als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels abführenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen entlassen, neigen sich nach dem Dampfraume des Kessels hin, so dass sie ein Zurückfliessen des Condensationswassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittirender. Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1·5 Vol.-Gew. gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das Vol.-Gew. auf 1·7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter entleert. In diesem Säurereservoir befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure auf ihrem Wege nach den Concentrationskästen passiren muss, diese letzteren werden also stets mit einer durch die heisse concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gespeist. Die Dampfspannung im Kessel beträgt drei Atmosphären Ueberdruck und werden in einem Apparate von der angegebenen Grösse in 24 Stunden 5000 Kg Säure von 1·7 Vol.-Gew. erhalten. Der Kohleverbrauch stellt sich auf 9 Kg Steinkohle für je 100 Kg concentrirter Schwefelsäure. Der Bleiconsum beträgt für die Tonne Schwefelsäure 0·2 Kg Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Maasse Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flanschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterverschlag anzubringen, um bei einem etwaigen Platzen der Dampfröhren eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure zu verhüten.

Delplace machte in der Fabrik zu Stolberg die Beobachtung, dass die bleiernen Dampfröhren besonders an derjenigen Stelle angegriffen werden, an welcher sie in die Schwefelsäure eintauchen. Der Staub, welcher sich, wenn auch in geringem Maasse, im Laufe der Zeit auf den Röhren ansetzt, saugt durch Capillarattraction die Schwefelsäure einige Centimeter über das Niveau der Flüssigkeit in der Pfanne; diese Säure wird durch den Dampf sehr bald concentrirt und giebt auf diese

Weise zu einer starken Corrosion des Bleies Veranlassung. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, eine nach oben sich öffnende Bleiglocke von etwas grösserem Durchmesser als der des Dampfrohres an letzteres angelöthet hat, ist dem erwähnten Uebelstande vollkommen abgeholfen. Die äussere Bleiwand der Glocke ist auch jetzt noch mit einer dünnen feuchten Staubschicht bekleidet, die aber nicht mehr durch Dampf erwärmt wird.

Die Dampfconcentration hat sich in den letzten Jahren vielfach Eingang verschafft. Es verflüchtet sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampfconcentration keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch den grossen Vortheil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohleverbrauchs und einer wesentlichen Verminderung des Arbeitslohns.

Auch die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zum Eindampfen der Schwefelsäure benutzt. In diesem Falle stellt man Bleipfannen auf oder hinter die Kiesbrenner, oder man leitet die schweflige Säure aus den Oefen in einen mit hart gebrannten Ziegelsteinen ausgefüllten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen auf den Oefen hat den Uebelstand, dass wenn die Pfannen undicht werden, die auslaufende Säure den Ofen ruinirt. Es ist in der That mehrfach vorgekommen, dass bei derartiger Construction die Schwefelsäurefabrikation bereits nach Jahresfrist eingestellt und der Kiesofen ganz neu aufgebaut werden musste. Vortheilhafter ist es, die Pfannen hinter dem Ofen aufzustellen und gleich einen zweiten Canal zu construiren, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung setzt, so dass auch für den Fall, dass Reparaturen an den Pfannen nothwendig werden, die Schwefelsäurefabrikation unbehindert fortbetrieben werden kann.

Eine weit bessere Verwerthung der heissen schwefligen Säure für die Zwecke der Concentration findet im Glover'schen Thurm statt, welcher in England zuerst eingeführt und von Lunge[1]) ausführlich beschrieben worden ist. Der sogenannte Glover'sche Thurm besteht aus einem Bleikasten von etwa 4 bis 8 m Höhe und etwa 6 bis 10 qm Grundfläche. Derselbe ist zur Conservirung des Bleies an den Innenwänden mit einer Steinschicht ausgefüttert und im Innern mit groben Sandsteinbrocken oder Ziegelsteinen angefüllt. Diese Materialien müssen so gewählt werden, dass sie der Einwirkung von heisser Schwefelsäure zu widerstehen vermögen. Während unten in den Thurm die heissen Gase der Röstöfen eintreten, werden dieselben oben im abgekühlten Zustande wieder abgeführt und direct in die Bleikammer geleitet. Oben wird beständig Schwefelsäure von 1·5 Vol.-Gew. (entweder für sich allein oder gleichzeitig mit nitroser Säure vom Gay-Lussac'schen Absorptionsapparate) aufgegeben; dieselbe vertheilt sich in dem Thurme, kommt mit der heissen schwefligen Säure in Berührung und fliesst mit

1) Lunge, Dingl. pol. J. CCI, 341.

etwa 1·7 Vol.-Gew. unten aus. Dieser ausgezeichnete Concentrationsapparat hat sich auch in Frankreich und Deutschland rasch Eingang verschafft und giebt überall sehr gute Betriebsresultate. Durch die directe Einwirkung der heissen Ofengase auf die Schwefelsäure, wie sie im Glover-Thurm stattfindet, ist eine starke Verdampfung möglich, die schwefligsauren Dämpfe gelangen abgekühlt in die Kammer, die im Thurm verdampfte Schwefelsäure wird in der Kammer aufgefangen und, da der gleichzeitig entweichende Wasserdampf gleichfalls in die Bleikammer gelangt, so wird auch an Wasserdampf gespart. Es ist mitunter vorgekommen, dass man den Glover-Thurm mit einem Material angefüllt hat, welches von der heissen Schwefelsäure so stark angegriffen wurde, dass der Apparat vollständig sich verstopfte und aufhörte zu functioniren. Ein anderer Uebelstand, den die Anwendung des Glover'schen Systems mit sich führt, besteht darin, dass keine genügenden Vorkehrungen zum Auffangen des Flugstaubes angebracht werden können, weil die Gase auf ihrem Wege durch dieselben zu sehr abgekühlt werden. So gelangt denn der Flugstaub bis in die Säure, welche auf diese Weise eisenhaltig wird. Zur Fabrikation von gewöhnlichem Sulfat, das auf Soda weiter verarbeitet werden soll zur Darstellung von Superphosphaten und vielen anderen Producten ist die im Glover'schen Thurm concentrirte Säure vollkommen tauglich, weniger aber zur Gewinnung einer Säure für den Verkauf oder zur Bereitung von Sulfat, welches für die Fabrikation von weissem Glase verwendet werden soll.

Im Glover-Thurm lässt sich neben der Concentration der Kammersäure gleichzeitig auch die Denitrification der Schwefelsäure aus den Gay-Lussac'schen Apparaten sehr gut bewerkstelligen, wie dies schon oben (Seite 178) des Näheren erwähnt worden ist.

Was die Concentration der Schwefelsäure von 60° B. auf 66° B. betrifft, so wird dieselbe an manchen Orten in Glasgefässen, in den meisten Fabriken aber in Platinapparaten ausgeführt. Dem Verfasser sind keine genaueren Angaben über die Kosten an Glas, Kohle und Arbeitslohn bekannt geworden, welche die Concentration in Glasgefässen für die Gewichtseinheit Schwefelsäure von 1·840 Vol.-Gew. berechnet, verursacht; nach Mittheilungen englischer Fabrikanten, die ihm zu Gebote stehen, sind aber diese Kosten erheblich höher als bei der Concentration in Platingefässen[1]). Man hat zwar auch Versuche gemacht, in Glasretorten continuirlich einzudampfen, indessen dürften die Platinapparate gleichwohl günstigere Betriebsresultate liefern. Scheurer-Kestner[2]) giebt den Verlust an Platin für eine Tonne Schwefelsäure auf 2 g an. In einem Schreiben an A. W. Hofmann bezeichnet

---

[1]) Vergl. die Anmerkung auf Seite 188. [2]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXXIV, 1286.

Scheurer-Kestner die Verluste genauer und theilt mit, dass in Thann während dreier Perioden genaue Erfahrungen gesammelt wurden. Man fand, dass sich von 1854 bis 1856, in welchem Zeitraum die Schwefelsäure einen geringen Gehalt von schwefliger Säure enthielt, auf die Tonne Schwefelsäure von 1·84 Vol.-Gew. 1·92 g Platin auflöste. Von 1856 bis 1862 enthielt die Kammersäure salpetrige Säure, während dieser Periode wurde auf die Tonne Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. 2·52 g Platin gelöst. Von 1862 bis 1866 löste sich auf das gleiche Gewicht berechnet bei einem Gehalte an schwefliger Säure in der Kammersäure 1·05 g Platin.

Die chemische Fabrik in Hautmont (im Nord-Departement von Frankreich) kaufte im Jahre 1865 einen Platinapparat von 150 l Inhalt im Gewichte von 28 548 g. Im Jahre 1870 wurde der Apparat in Paris reparirt, wobei 7891 g Platin verbraucht, aber 6275 g altes Platin in Abzug gebracht wurden, das Gewicht des Apparates also durch Hinzufügung von 1616 g auf 30 164 g gestiegen war. Ende 1873 wog der Apparat 28 452 g. Der Verlust hatte also 1712 g betragen. Während des neun Jahre dauernden Betriebes wurden 6796 Tonnen Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. in dem Apparat dargestellt; für die Tonne Schwefelsäure stellte sich also der Platinverlust auf 0·252 g. Der Apparat kostete, das Kg zu 1050 Frcs., 30 588·40 Frcs. Die Reparatur im Jahre 1870 kostete 3 439·95 Frcs., in Summa 34 028·35 Frcs. Der gebrauchte Apparat wurde mit 810 Frcs. pr. Kg verkauft = 23 046·12 Frcs. Die Ausgabe betrug also in Summa 34 028·35 — 23 046·12 Frcs. = 10 982·23 Frcs., oder pr. 1000 Kg Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. 1 616 Frcs. oder 1·29 Mark.

Wollte die chemische Fabrik Rhenania ihre beiden Platinapparate, wovon der eine erst vor einigen Jahren angeschafft wurde, der andere mehrfach reparirt jetzt 21 Jahr im Gebrauch ist, zum Preise von 810 Frcs. pr. Kg verkaufen, so würde sich die Rechnung so stellen, dass für 1000 Kg Schwefelsäure von 1·8 Vol.-Gew. 0·972 Platin consumirt wurden und die Ausgaben an Platinverschleiss für 1000 Kg Säure 1·96 Mark betragen [1]). In der Regel war die in Hautmont und Stolberg

---

[1]) Zu der Frage, welche Methode des Abdampfens die billigere sei, geht dem Herausgeber während des Druckes von Hrn. P. W. Hofmann in Wocklum folgende Notiz zu: In Dieuze, wo täglich 2 500 Kg Schwefelsäure von 66° B. in Glasgefässen concentrirt werden, stellen sich die Ausgaben für 1000 Kg wie folgt:

Steinkohlen 200 Kg	4 Rmk.
Arbeitslohn	3 „
Bruch an Ballons	1 „

Beobachtet man bei der Concentration die Vorsichtsmaassregel, dass man nach sechs Wochen sämmtliche Concentrationsballons, ob sie beschädigt sind oder nicht, durch neue ersetzt, so kann man den Bruch fast gänzlich vermeiden, und die Ausgaben für Concentrationsballons auf circa 75 Pf. reduciren.

[A. W. H.]

verwendete Schwefelsäure frei von Stickstoffverbindungen; zeigte sich bei der Prüfung mit Indigo ein Gehalt von nitroser Säure, so wurde nach dem Vorschlag von Pelouze der Säure in den Bleipfannen etwas Ammoniumsulfat zugesetzt.

Die beiden Firmen, welche in Wien Platinkessel ausgestellt hatten, waren Desmoutis, Quenessen & Co. in Paris und Johnson & Matthey in London. Die Apparate unterscheiden sich in einigen Details. Das englische Haus wendet Doppelheber und Kühlschlangen an, während die französische Firma einen einfachen langen Heber anbringt. Der Helm, welcher die schwache Säure abführt, ist bei den englischen Apparaten dem Kessel zugeneigt, während derselbe bei den Pariser Apparaten etwas abwärts gebogen ist. Bei der englischen Einrichtung wird durch das Zurückfliessen weniger schwache Säure, dagegen eine geringere Menge von stark concentrirter Schwefelsäure im Vergleich mit den Leistungen der französischen Apparate gewonnen werden.

Die Urtheile verschiedener Fabrikanten über die Apparate beider Firmen lauten im Ganzen gleich günstig. Die englischen Schwefelsäurefabriken beziehen der Bequemlichkeit wegen die Platinkessel meist aus London, während viele Fabrikanten des Continents mit Desmoutis, Quenessen & Co. in Verbindung bleiben, schon um im Falle von Reparaturen möglichst rasch den Transport der Apparate besorgen zu können.

Die beiden Platinkessel, welche in Wien ausgestellt waren, hatten einen Heber neuer Construction, dessen im Kessel befindlicher Schenkel an einer mit den Feuerzügen in gleicher Höhe liegenden Stelle eine seitliche Oeffnung hat. Mit dieser Vorrichtung kann die Säure im Apparate nicht unter das Niveau herabsinken, welches mit der Oberkante der Feuerzüge in gleicher Höhe liegt. Es bleibt also das Platinblech stets von Flüssigkeit bedeckt, während bei der älteren Anordnung dadurch, dass der Arbeiter den Stand der Säure nicht beobachtet, der Heber den Inhalt des Kessels soweit entleeren konnte, dass die Feuergase das trockne Blech erhitzen und schadhaft machen konnten.

Die Vorrichtung am Platinapparate von Desmoutis, Quenessen & Co. ist von dem Verfasser [1]) angegeben worden.

Um die Entleerung des Apparates unter das gewünschte Niveau zu verhindern, steht die seitliche Oeffnung im Heber mit einem von oben eintauchenden Luftröhrchen in Verbindung. Auf die Weise wird bewirkt, dass der Heber immer von der tiefsten Stelle des Apparates Schwefelsäure abzieht, während eine einfache seitliche Oeffnung im Heberrohr ohne aufwärts mündenden Rohransatz während des regelmässigen Betriebes an dieser Stelle ein Einfliessen von Schwefelsäure in den Heber zur Folge haben würde. Um während des Kochens im

---

[1]) R. Hasenclever, Ber. chem. Ges. VI, 502.

Apparate das Ausspritzen von Schwefelsäure zu verhindern, ist oben am Luftrohr ein Trichter (mit Deckel zum Abheben) angebracht. Will man den Apparat ganz entleeren, so verschliesst man die Oeffnung im Trichter mit einem Stöpsel, der nicht von dem den Apparat bedienenden Arbeiter aufbewahrt wird.

Bei der zu demselben Zwecke von Johnson, Matthey & Co. getroffenen Anordnung ist in dem Luftrohr oben ein Wechselhahn eingeschaltet, um den Apparat leer hebern zu können. Es ist wahrscheinlich, dass der Arbeiter den Hahn meist schliessen wird, denn wenn der Heber abgelaufen ist, hat er die Mühe, ihn wieder füllen zu müssen, um weiter zu arbeiten. Er arbeitet alsdann mit einer Vorrichtung, die gerade so functionirt wie ein gewöhnliches Heber, indem die seitliche Oeffnung in demselben bei geschlossenem Hahn nicht mit der Atmosphäre communicirt.

A. de Hemptinne[1]) hat einen Apparat construirt, um im luftverdünnten Raume Schwefelsäure ohne Anwendung von Glas und Platin auf 1·84 Vol.-Gew. einzudampfen. Der Apparat soll bei Brüssel functioniren, wird aber sonst wenig angewandt.

Baist & Rössler betrieben versuchsweise in der chemischen Fabrik zu Griesheim einen modificirten Platinapparat, wie er von Johnson, Matthey & Co. patentirt worden ist. Bei dieser Disposition ist nur der untere Theil des Kessels, welcher die Säure enthält und von den Feuerungsgasen umspült ist, von Platin, während der Helm aus Blei construirt ist. Dieser Apparat kostet daher nicht halb so viel als ein gewöhnlicher Platinkessel; er gab indessen im Betrieb zu vielen Reparaturen Anlass, weil die Bleifläche von unten zu sehr erhitzt und von oben durch die Kühlflüssigkeit zu stark belastet war.

Faure & Kessler, Schwefelsäurefabrikanten in Clermont-Ferrand (Puy de Dome), haben die Construction der Concentrationsapparate aus Platin und Blei zu verbessern gesucht und ihr Verfahren in einer besonderen Brochüre: „*Notice sur les appareils à cuvette pour la concentration à 66° B. de l'acide sulfurique*“ beschrieben.

Die Säure wird in einer ganz flachen Platinschale von circa 70 cm Durchmesser erhitzt. Ueber dieser Schale befindet sich ein recht geräumiger Bleikasten, in welchem die schwache überdestillirende Schwefelsäure condensirt wird. Diese Construction bietet mehr Garantien für die Haltbarkeit als der direct auf dem Kessel befindliche Helm, auch soll der Apparat in der That Monate lang ohne Reparatur betrieben werden können. Die Erfinder stellen eine vergleichende Kostenberechnung in ihrer Brochüre auf und werden als Hauptvortheile hervorgehoben:

---

[1]) A. de Hemptinne, Dingl. pol. J. CCV, 419; Wagn. Jahresber. 1872, 243.

1. Verminderung des Ankaufspreises im Verhältniss von 300 bis 350 p. C.
2. Keine Abnutzung des Platins.
3. Eine Verminderung von 90 p. C des Verlustes bei etwaiger Beschädigung des Brennkolbens (*alambic*).
4. Ersparniss von Brennmaterial.
5. Eine Reduction von 30 bis 60 p. C. des Arbeiterlohnes.
6. Gänzliche Abschaffung der zum Füllen dienenden steinernen Krüge; folglich kein Verlust mehr durch Zerbrechen derselben.
7. Gefahrlose Arbeit.
8. Grössere Regelmässigkeit.
9. Geringere Abnutzung und Werthverminderung des Platins ($^1/_{20}$) gegen früher.
10. Grosse Bequemlichkeit für Reparaturen in Löthung.

Ein Apparat von Faure & Kessler zum Preise von 15 000 Frcs. soll circa 2500 Kg Schwefelsäure von 66° B. in 24 Stunden liefern.

Ein Apparat von derselben Leistungsfähigkeit, ganz aus Platin, kostet bei Desmoutis, Quenessen & Co. 30 000 Frcs., selbst wenn das Platin mit 1000 Frcs. bezahlt wird, und nicht 45 000 Frcs., wie in der genannten Brochüre angegeben ist. Die Anlagekosten für einen Concentrationsapparat für Schwefelsäure von 66° B. lassen sich also um 50 p. C. reduciren, wenn sich das System von Faure & Kessler in der Praxis bewähren sollte. Versucht wird es in verschiedenen Fabriken und bleiben die Betriebsresultate abzuwarten.

Die von 2. bis 10. angeführten Vortheile kommen bei Beurtheilung des neuen Systems nicht in Betracht. Ersparniss an Kohle und Arbeitslohn liegen nicht vor, steinerne Krüge können auch bei gewöhnlichen Platinapparaten, wo sie im Gebrauche sind, abgeschafft werden und ist die Abnutzung der Platinschale mit einer höheren Summe in Rechnung zu bringen, da bei der jetzt üblichen Construction gerade der untere Theil am meisten leidet, während das Gewicht von Helm und Heber annähernd constant bleibt.

Stolberg, 1. Februar 1874.

Den Aufsatz Schwefelkohlenstoffindustrie s. unter „Kohlenstoff und seine Verbindungen."

Hinsichtlich der Regeneration des Schwefels bei der Sodafabrikation vergl. den in einem späteren Theile dieses Berichtes folgenden Aufsatz über Verwerthung der Sodarückstände.

Die auf der Wiener Weltausstellung für Schwefel und Schwefelsäure verliehenen Auszeichnungen sind, des Zusammenhangs dieser Industrie mit der Sodaindustrie halber, unter denjenigen für Sodaindustrie verzeichnet.

Stickstoffverbindungen.

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Von **M. Seidel**,
Fabrikdirector in Amsterdam.

Wenn der Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 mit Recht behaupten konnte, die Ammoniakindustrie befinde sich noch auf dem nämlichen Standpunkte wie im Jahre 1851, so haben sich die Dinge während des jüngst abgelaufenen Decenniums wesentlich anders gestaltet.

Sowohl in technischer wie commercieller Hinsicht hat sich dieser Industriezweig in ungeahnter Weise entwickelt.

Bis zum Anfang der 60er Jahre musste die Fabrikation von Ammoniaksalzen im Verhältniss zu der Menge des vorhandenen Rohmaterials als eine geringe bezeichnet werden. Die Preise der Producte waren nicht hoch genug, um zu einer vermehrten Production aufzufordern, die technischen Manipulationen endlich waren meist ziemlich primitiver Natur.

In letzter Zeit, und ganz besonders seit 1870, hat aber die Verwerthung des schwefelsauren Ammoniums für die Zwecke des Landbaues von Jahr zu Jahr zugenommen und die technische wie commercielle Entfaltung der Industrie hat begreiflich mit der erhöhten Nachfrage gleichen Schritt gehalten.

Von den im Handel vorkommenden Ammoniaksalzen hat das Sulfat eine ganz überwiegende Bedeutung; es wird fast ausschliesslich in der Landwirthschaft oder in der Alaunfabrikation verwerthet.

Auch die Anwendung von kaustischem Ammoniak hat stark zugenommen, dagegen ist der Verbrauch von sublimirtem und krystallisirtem Salmiak sehr zurückgetreten, so dass in vielen Fabriken die Einrichtungen für diesen Industriezweig aufgegeben und durch Apparate zur Darstellung von Ammoniumsulfat ersetzt worden sind.

Die Quellen des Ammoniaks sind im Wesentlichen dieselben geblieben.

Voran stehen noch immer die sogenannten Ammoniak- oder Gaswasser der Steinkohlengasfabriken, denen gegenüber alle übrigen von der Industrie ausgebeuteten Quellen vollständig verschwinden.

Die Quantität der Ammoniaksalze, welche aus den Nebenproducten der Blutlaugensalzfabrikation, der Beinschwarzbrennereien, aus gefaultem Harn etc. dargestellt wird, bildet nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Gesammtproduction.

An Vorschlägen, neue Ammoniakquellen zu erschliessen, hat es allerdings nicht gefehlt. So hat sich Hunt[1]) in England ein Verfahren patentiren lassen, mit Hilfe dessen er Salmiak gewinnt durch Ueberleiten einer Mischung von Salzsäure und Stickstoff (oder Luft) über glühenden Coke, den man mit Eisenchlorid oder Manganchlorür imprägnirt hat. Es ist dies nichts Anderes, als die Auffrischung eines schon vor 18 Jahren von R. Wagner[2]) gemachten Vorschlags; der einzige Unterschied ist der, dass Hunt Mangansalze anwenden will, während R. Wagner ein Salz des Magnesiums in Vorschlag gegebracht hatte. Industrielle Bedeutung hat der angeregte Process bis jetzt nicht gewonnen. Dasselbe gilt von einem Verfahren, welches Hutchinson[3]) für die Darstellung von Ammoniakverbindungen in Aussicht genommen hat und welches darin besteht, dass die stickstoffhaltigen Abfälle der Stärkefabriken in Retorten mit Kalk oder kaustischem Natron destillirt werden sollen. An dieser Stelle muss auch noch kurz der Methode gedacht werden, mittelst deren Coste und Paupin de Rosnay[4]) den Ammoniakgehalt der Canalwasser (Schleusenwasser) ausbeuten wollen. Diese Wasser sollen mit Magnesia und einem löslichen Phosphat versetzt, die niedergeschlagenen unlöslichen Ammoniummagnesiumphosphate gesammelt, getrocknet und in Retorten mit Kalk geglüht werden. Das sich entwickelnde Ammoniak würde in Säure geleitet werden, während der Rückstand als Dünger Verwerthung fände. Aber auch in diesem Falle ist man über das Stadium der Versuche kaum hinausgelangt.

Darstellung des Ammoniaks aus Gaswasser. Das Ammoniak- oder Gaswasser, welches sich theils in den Condensatoren, theils in den Waschapparaten der Steinkohlengasfabriken ansammelt, besteht aus einer Lösung von flüchtigen und fixen Ammoniakverbindungen in sehr veränderlichem Verhältniss. Die ersteren bestehen aus Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und freiem Ammoniak; die letzteren hauptsächlich aus den Ammoniumsalzen der Rhodanwasserstoff- und unterschwefligen Säure neben Spuren von Ammonium-sulfat und -chlorid.

[1]) Hunt, Chem. News 1864, IX, 32. [2]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1856, 83 und 1857, 122. [3]) Hutchinson, Chem. News 1864, IX, 31. [4]) Coste et Paupin de Rosnay, Ann. d. génie civil 1867, 807; Monit. scientif. 1868, 516; Deutsche Industriezeitung 1868, 298.

Der Gehalt des Gaswassers an Ammoniakverbindungen ist ein sehr wechselnder; da es aber im Interesse der Gasreinigung liegt, das Ammoniak möglichst vollständig zu absorbiren und thunlichst starke Concentration den Werth des Gaswassers wesentlich erhöht, so liefern die Gasfabriken in letzter Zeit das Wasser von meist höherem Ammoniakgehalt als früher.

Die annähernde Werthbestimmung des Ammoniakwassers wird mit dem Aräometer ausgeführt; da jedoch das Volumgewicht des Gaswassers sowohl durch die Qualität des ursprünglich zum Waschen des Gases verwendeten Wassers als auch durch die Anwesenheit fremdartiger Bestandtheile erheblich beeinflusst wird, so ist die aräometrische Werthbestimmung eine sehr unsichere, wie folgende Tabelle erweist, in welcher die bei der Analyse verschiedener nach der Anzeige des Aräometers gleichwerthigen Gaswasser erhaltenen Versuchsprocente zusammengestellt sind.

Grade Beaumé bei 15° C.

2°	2·50°	3°	3·50°	4°	4·50°	5°	6°
1·16	1·30						
1·42	1·43						
1·50	1·63	1·63					
1·77	1·77	1·76					
	1·98	1·90	1·87				
	2·18	2·10	2·00				
	2·65	2·38	2·24				
		2·45	2·40	2·55			
			2·72	2·72	2·79		
				2·90	2·85		
				3·40	3·06		
					3·40		
					3·53	3·67	3·74

Der Gehalt an fixirtem Ammoniak ist durchschnittlich 0·3 p. C., gleichgültig, ob die Aräometergrade höhere oder niedere sind. Der Schwefelgehalt ist im Mittel 0·33 bis 0·50 p. C.

Die Verarbeitung des Gaswassers geschieht jetzt fast allgemein in der Weise, dass man das Gas durch Destillation in eisernen Kesseln austreibt, indem man die Kessel entweder durch directes Feuer oder durch gespannten Dampf erhitzt, oder indem man gleichzeitig in die

erwärmte Flüssigkeit Luft einbläst (J. Braby[1]) und J. Baggs.) Einige englische Fabrikanten bedienen sich ähnlicher Apparate wie die Scrubbers der Gasfabriken, in denen das Gaswasser von oben einfliesst, während der gespannte Dampf von unten aufsteigt, ein Verfahren, welches insofern zu beanstanden ist, als solche Fabriken Kalk entweder gar nicht oder doch nur in sehr unzweckmässiger Weise zur Anwendung bringen können[2]).

In der Fabrik von van der Elst und Matthes in Amsterdam werden die Gaswasser der meisten holländischen Gasanstalten, welche dem Etablissement in besonders construirten Barken auf den zahlreichen Canälen zugehen, in folgender Weise auf Ammoniumsulfat verarbeitet.

Die Wasser werden aus eisernen Destillirgefässen, welche 35 bis 50 Hl Flüssigkeit fassen, durch gespannten Dampf destillirt, welcher von fünf Dampfkesseln von je 30 Pferdekräften geliefert wird. Die Destillirkessel stehen in gleicher Höhe und bilden jedesmal paarweise einen Apparat, aus welchem man, da die Kessel durch Wechselhähne in Verbindung stehen, alternirend destilliren kann.

Die flüchtigen Ammoniakverbindungen werden zunächst ohne Kalkzusatz abdestillirt, alsdann wird die zur Zersetzung der fixen Ammoniaksalze nöthige Menge Kalkmilch durch Dampfdruck eingeführt. Die Destillationsproducte gelangen zuerst in einen Sammelapparat, und von hier, durch fünfzöllige (13 cm) Ventilhähne abwechselnd in grosse Schwefelsäurerecipienten, in welchen das Ammoniak, da die Hähne gestatten, die Producte beliebig aus dem einen in den anderen Recipienten zu leiten, ohne den geringsten Verlust absorbirt wird.

---

1) J. Braby, Chem. News XX, 182. 2) Die folgende Beschreibung des in der Fabrik der Herren Jaffé u. Darmstädter in Berlin zur Salmiakgeistfabrikation angewendeten Apparates verdankt der Herausgeber Hrn. Dr. L. Darmstädter. Derselbe besteht aus drei übereinanderliegenden Kesseln von circa 50 Hl Inhalt, von denen die beiden untersten durch directe Feuerung erhitzt werden und mit Rührwerken zur innigen Mengung des Kalkes mit dem Gaswasser und Verhütung des Anbrennens des Kalks versehen sind. Der oberste Kessel dient als Vorwärmer und gewissermaassen als Dephlegmator. Vom dritten Kessel wird das Gas zur Entfernung des noch beigemengten Wasserdampfs durch ein möglichst ausgedehntes, am besten 20 bis 25 m langes System von Liebig'schen Kühlern geführt und gelangt von da endlich in die Waschflaschen und Condensationsapparate, die unter sich wieder durch mit Holzkohle gefüllte Rohre verbunden sind, welche etwaige Reste von Empyreuma entziehen sollen. Durch genügende Länge der Rohrleitung und Einschaltung mehrerer Waschflaschen gelingt es, einen völlig chemisch reinen Salmiakgeist zu erzielen. Bei der Darstellung des Salmiakgeists ist es selbstverständlich erforderlich, die ganze Menge des zur Zersetzung nöthigen Kalks vor Beginn der Operation in die Kessel einzubringen, da sonst leicht eine Verunreinigung des Productes durch flüchtige Ammoniakverbindungen (Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat) stattfinden würde.

Die überschüssigen Wasserdämpfe, denen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure beigemengt sind, werden durch einen besonderen Schornstein mit einer geeigneten Feuervorrichtung zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs aus den Recipienten entfernt.

Auf dem Wege dahin werden diese Dämpfe durch lange Röhrenleitungen geführt, welche das zu destillirende Gaswasser auf 50 bis 60° vorwärmen. Ausser erheblicher Ersparniss an Brennmaterial wird hierdurch noch der weitere Vortheil erreicht, dass sich aus dem Schwefelwasserstoff die grössere Menge von Wasserdampf niederschlägt, was die Verbrennung des Gases wesentlich erleichtert.

Die Jahresproduction der Fabrik von van der Elst und Matthes beträgt etwa 1200 Tonnen Ammoniumsulfat.

Alle Fabriken, die Gaswasser in grösserem Maassstabe verarbeiten, sind genöthigt, mit der grössten Sorgfalt die schädlichen Emanationen zu überwachen, welche mit dieser Industrie unzertrennlich verbunden sind.

Nicht nur erfahren, wenn geeignete Vorrichtungen fehlen, die Adjacenten durch die massenhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine empfindliche Schädigung, sondern auch die Arbeiter werden in den Fabriken von heftigen Augenentzündungen heimgesucht.

Der Fortschritt nach dieser Richtung besteht wesentlich in der Verbesserung der Brenner (zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs) und der Construction von Schornsteinen mit erhöhter Zugkraft.

Die Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz, welche in drei grossen Etablissements jährlich etwa 3000 Tonnen Ammoniumsulfat und ausserdem grosse Mengen kaustischen Ammoniaks producirt, hat die Vorrichtungen, welche sie zur sanitären Verbesserung ihrer Werkstätten eingeführt hat, in einem besonderen Aufsatze beschrieben [1]).

Als eine erhebliche Verbesserung müssen ferner noch die Sicherheitsventile angeführt werden, welche neuerdings an keinem Destillirkessel mehr fehlen. Obschon diese Apparate bei normalem Betriebe unter geringem Drucke arbeiten, so können doch auf verschiedene Weise Verstopfungen in den Gasentbindungsröhren eintreten, welche leicht zu Kesselexplosionen Veranlassung geben, wie solche im Jahre 1867 in den Etablissements von van der Elst & Matthes in Amsterdam und Kunheim & Co. in Berlin vorgekommen sind. Durch Einführung von Ventilen sind diese Gefahren ein- für allemal völlig beseitigt.

Anwendungen des Ammoniaks. Wie bereits erwähnt, hat sich namentlich der Verbrauch von Ammoniumsulfat in der Landwirth-

---

[1]) *Note relative aux divers produits et aux ouvràges exposés à Vienne par la Compagnie Parisienne.*

schaft mehr und mehr eingebürgert. Dem Guano und allen fermentirenden Düngmitteln gegenüber besitzt dieses Salz den grossen Vorzug, dass das Ammoniak in demselben gebunden ist, und wenn auch in Folge dieses Umstandes die Wirkung desselben eine langsamere ist als die des Guanos, so erweist sie sich doch auch von entschieden grösserer Nachhaltigkeit [1]).

Auch die Production von kaustischem Ammoniak hat sich ganz erheblich gesteigert.

Grosse Mengen davon werden von der Carré'schen Eismaschine in Anspruch genommen, welche, obwohl immer noch mit mancherlei Mängeln behaftet, gleichwohl mit jedem Tage grössere Verbreitung findet [2]).

Kaustisches Ammoniak findet ferner auch eine sich mehr und mehr steigernde Verwerthung in den tinctorialen Industrien. Die allerneueste Zeit hat endlich eine unerwartete Anwendung desselben für die Indigobereitung auf Java gebracht.

Nach dem alten Verfahren wurde bei der Darstellung des Farbstoffes aus den verschiedenen Indigofera-Arten der gährenden Masse Kalk zugesetzt. Ein belgischer Chemiker, J. Sayers in Djôcjocarta auf Java, hat dort eine neue Bereitungsweise eingeführt, indem er der Flüssigkeit während der Gährung statt des Kalks Ammoniak hinzufügt und auf diese Weise einen reineren Farbstoff erzielen soll.

Die erfolgreiche Wiederaufnahme der schon vor mehr als 30 Jahren versuchten Methode, durch Behandlung von Chlornatrium mit Ammoniumcarbonat Soda zu erzeugen, hat der Darstellung von Ammoniak in den letzten Jahrzehnten ebenfalls bedeutenden Vorschub geleistet. Sollte, wie es fast den Anschein hat, der Ammoniak-Sodaprocess in grösserem Umfange zur Ausführung kommen, so würde dieser Umstand zur weiteren Entwickelung der Ammoniakindustrie sehr wesentlich beitragen [3]).

Die Verdichtbarkeit des Ammoniaks und seine grosse Löslichkeit in Wasser haben zu dem Gedanken geführt, dasselbe als Bewegkraft für Maschinen zu verwenden.

---

[1]) Man hat in neuerer Zeit mehrfach versucht, durch directe Auslaugung der in den Gasanstalten verwandten Reinigungsmasse (Raseneisenstein mit Sägespänen) das in derselben sich anhäufende Ammoniak zu gewinnen und zu Düngezwecken zu verwerthen, indess haben diese Versuche in Folge des grossen Rhodangehalts des so gewonnenen Sulfats und dessen schädlichen Einflusses auf das Pflanzenwachsthum zu keinem günstigen Resultate geführt. (Briefl. Mittheil. von Hrn. Dr. L. Darmstädter an den Herausgeber.)

[2]) Vergl. den Aufsatz von Dr. Meidinger, S. 74 dieses Berichts.

[3]) Nach Privatmittheilungen, welche dem Herausgeber von deutschen Ammoniakfabriken zugehen, ist eine Vermehrung der Nachfrage nach Ammoniumcarbonat in Folge seiner Anwendung für den Ammoniak-Sodaprocess bis jetzt kaum verspürt worden. [A. W. H.]

Die ersten, dieses Ziel anstrebenden Versuche, sind von Tellier und Flandrin[1]) angestellt worden. Im Anschluss an diese Versuche hat später Tellier das Ammoniak den mannichfaltigsten Verwendungen in der Technik dienstbar zu machen gesucht, ohne jedoch zu durchschlagenden Erfolgen zu gelangen, was theilweise wohl auch dem Umstande zuzuschreiben sein mag, dass sich der Handelswerth des Ammoniaks in den letzten Jahren so sehr gesteigert hat.

Tellier hat seine Vorschläge gesammelt und in einem besonderen Werke: *L'ammoniaque dans l'industrie*, Paris, J. Rothschild, 1867, niedergelegt. Auch Delaporte[2]) hat sich für Frankreich eine Ammoniakgasmaschine patentiren lassen[3]).

Noch mögen hier schliesslich einige Vorschläge kurz erwähnt werden, welche die Darstellung verschiedener Ammoniumverbindungen betreffen.

Bekanntlich wird das Ammoniak nicht nur von Säuren, sondern auch von vielen Salzen fixirt, welche in diesem Falle dem Ammoniak gegenüber die Rolle einer Säure spielen. Diese Verbindungen, über welche zahlreiche Versuche von H. Rose, Persoz und Rammelsberg vorliegen, entlassen das Ammoniak beim Erwärmen, eine Eigenschaft, welche im Laboratorium vielfach für die Darstellung des verflüssigten Ammoniaks verwerthet worden ist. Neuerdings hat Knab[4]) den Vorschlag gemacht, derartige Salzverbindungen des Ammoniaks industriell zu gewinnen, um das Gas in dieser Form zu magiziniren. Dieselben würden alsdann nur gelinde erhitzt zu werden brauchen, um alsbald einen Strom von trocknem Ammoniakgas zu liefern. Chlorcalcium könne auf diese Weise 50 p.C. seines Gewichtes an Ammoniak aufnehmen, während starker Salmiakgeist nur 20 p.C. Ammoniak enthalte. Letztere Angabe ist jedenfalls ein Irrthum, da Wasser selbst bei 15° mehr als 30 p.C. seines Gewichtes an Ammoniak aufzunehmen im Stande ist.

Das für analytische Zwecke so vielfach verwendete Schwefelammonium ist bisher fast nur durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kaustisches Ammoniak bereitet worden. Fabrikmässig wird diese Substanz von Spence[5]) gewonnen, indem er Ammoniumsulfat oder

---

[1]) Tellier u. Flandrin, Compt. rend. LX, 59; Monit. scientif. 1865. 134; Dingl. pol. J. CLXXVI, 163, Deutsche Industriezeit. 1865, 126; Wagn. Jahresber. 1865, 279. [2]) Delaporte, Génie industr. Août 1865, 63; Dingl. pol. J. CLXXVII, 423. [3]) Lamm in New-Orleans soll (nach Engineer 1872 Jan.-Heft) eine Ammoniakmaschine construirt haben, die für Strassenbahnen in New-Orleans praktisch erprobt sein soll; die Hauptschwierigkeit bei derartigen Motoren: der Ammoniakverlust, ist hierbei durch Anwendung von Oelverschluss bei den Stopfbüchsen fast gehoben. [4]) Knab, Chem. News 1866, XIII, 192; Deutsche Industriezeit. 1866, 178; Wagn. Jahresber. 1866, 205. [5]) Spence, Mech. Mag. Nov. 1866, 307; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 397; Polyt. Centralbl. 1867, 461.

Ammoniumchlorid, mit der doppelten Gewichtsmenge von Sodarückständen oder Gaskalk gemischt, der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt und die Destillationsproducte durch geeignete Condensationsvorrichtungen verdichtet.

Endlich hat Kunheim [1]) eine einfache, aber unter Umständen sehr vortheilhafte Verbesserung in der Darstellung des Ammoniumcarbonats angegeben. Bisher hat man dieses Salz fast nur durch Zerlegung von Salmiak mit Calciumcarbonat gewonnen, wobei verhältnissmässig werthloses Chlorcalcium als Nebenproduct erhalten wird. Indem man statt Calciumcarbonat das entsprechende Bariumsalz anwendet, erhält man eine Lösung von Chlorbarium, welche mit Nutzen zur Darstellung von Permanentweiss verwerthet werden kann.

Auszeichnungen für Ammoniak und Ammoniaksalze auf der Wiener Weltausstellung:

Fortschrittsmedaille.

Niederlande.

Elst, van der, u. Matthes *Amsterdam.* [4]

Anerkennungsdiplom.

Belgien.

Société anonyme pour la fabrication du gaz a Liège et a Verviers *Lüttich und Verviers.* [42]

(Siehe auch die Auszeichnungen für chemische Präparate.)

---

[1]) Kunheim, Deutsche Industriezeit. 1866, 178; Chem. News 1866, XIII, 192; Wagner's Jahresbericht 1866, 202.

Salpetersäure und ihre Salze.

Von Dr. **Adolph Geyger**
in Berlin.

Salpetersaure Salze. Noch zu Anfang dieses Jahrhunderts kam ein Theil des Salpeters, welchen die verschiedenen Länder Europas verarbeiteten, als sogenannter exotischer Salpeter aus Indien, und der Rest des Bedarfs wurde durch Auslaugen von natürlicher oder künstlicher Salpetererde als einheimischer Salpeter erhalten.

Der Verbrauch an salpetersauren Salzen in der chemischen Industrie und der Fabrikation von Schiesspulver sowie anderer Sprengmaterialien hat jedoch in so starkem Verhältniss zugenommen, dass die früheren Bezugsquellen schon lange nicht mehr genügen konnten. Eine neue Quelle erschloss sich in dem vor mehr als 50 Jahren im District Tampa an der Grenze zwischen Chili und Peru [1]) entdeckten mächtigen Lager eines an Natriumsalpeter sehr reichen Minerals, dessen Ausbeutung in steter Zunahme begriffen ist und welches jetzt bei Weitem den grössten Theil des Rohmaterials für die in der Industrie gebrauchten Nitrate liefert.

Nach den Angaben von Dr. G. Langbein [2]) bestanden im Jahre 1871 in dem peruanischen Salpeterdistricte 11 grössere Salpeterraffinerien mit einer Tagesproduction von circa 6000 Centner gereinigten Natriumsalpeters. Das salpeterhaltige Mineral (*Caliche* genannt) findet sich in Schichten von 0·25 bis zu 1·5 m Mächtigkeit, die nur in seltenen Fällen zu Tage treten. Das überliegende Gestein (*costra*) hat eine Dicke von $^1/_2$ bis zu 2 m und besteht vorzugsweise aus einem harten Conglomerat von Sand, Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien. Die Zusammensetzung des Caliche wechselt; es enthält 48 bis 75 p.C. Natriumnitrat, 20 bis 40 p.C. Chlornatrium und wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumjodat, Magnesiumchlorid etc., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (Guano). Es wird zuerst auf einer Steinbrechmaschine zerkleinert und dann in die Auflösekessel gebracht. Ein Theil der Fabriken

---

[1]) Rivero, Schweigger's Journ. XXXIV, 450. [2]) Langbein, Wagn. Jahresber. 1871, 300 u. 1872, 290.

arbeitet in offenen viereckigen Behältern, die besser eingerichteten aber in geschlossenen eiförmigen Kesseln, welche mit zwei beweglichen Deckeln versehen sind, von denen der obere zum Einfüllen des Caliche, der untere zum Entleeren des erschöpften Minerals dient. Die Masse ruht auf einem durchlöcherten Boden, der in ungefähr $^1/_4$ der Höhe des Kessels angebracht ist und aus vier in Angeln beweglichen Stücken besteht. Die Kessel werden mit dem zerkleinerten Rohmaterial in ihrer ganzen Höhe, mit Mutterlauge zur Hälfte angefüllt und durch directen Dampf erhitzt, welcher aus vier bis unter den falschen Boden reichenden Röhren einströmt. In $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden ist die Flüssigkeit genügend mit Salpeter gesättigt und wird in Klärbottiche abgelassen; nach mehrstündiger Ruhe fliesst die klare Lauge in flache Krystallisirgefässe, die an einem möglichst freien, dem Winde zugänglichen Orte angebracht sind. In neuester Zeit hat man noch einen zweiten Klärbottich eingeschaltet, worin die Lauge circa $^1/_2$ Stunde bleibt, um das mechanisch suspendirte Kochsalz abzusetzen, ehe sie in die Krystallisirgefässe gelangt.

Der in dem Siedekessel bleibende Rückstand, welcher noch zwischen 15 und 35 p. C. Natriumsalpeter enthält, wird entweder sofort entleert oder noch mit Brunnenwasser ausgekocht. Das Entleeren der geschlossenen Kessel geschieht einfach durch Herablassen des unteren Bodens, wodurch der Rückstand in untergeschobene Wagen fällt, in denen er aus der Fabrik weggefahren wird. Die in den Krystallisirgefässen abgeschiedenen Salpeterkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer grossen dem Luftzuge ausgesetzten Fläche (*Cencha* genannt) in Schichten von 30 bis 50 cm Dicke ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Die Gesammtkosten für 1 Centner Chilisalpeter bis zur Einfuhr nach Europa berechneten sich im Jahre 1871 nach Langbein durchschnittlich:

Productionskosten	3·25 Rmk.
Transport zum Hafen	2·40 „
Verschiffungskosten	0·25 „
Fracht nach Europa	2·75 „
Kosten daselbst	0·25 „
	8·90 Rmk.

W. Lloyd [1]) berechnete im Jahre 1868 die Darstellungskosten auf 8·40 Rmk. pr. Centner, die Preiserhöhung trotz des verbesserten Reinigungsverfahrens hat ihren Grund in der enormen Steigerung der Arbeitslöhne und der Frachten nach dem Hafen Iquique. Obgleich die Salpeterdistricte seit einigen Jahren durch eine Eisenbahn mit dem

[1]) Lloyd, Wagn. Jahresb. 1869, 247.

Hafen verbunden sind, wird doch noch der grösste Theil der producirten Waare auf Maulthieren transportirt.

Die Exportation des Salpeters ist in stetem Zunehmen begriffen, wie folgende Zahlen beweisen:

1830 . . .	18 700 Ctr.	1860 . . .	1 370 248 Ctr.
1835 . . .	140 399 „	1870 . . .	2 943 413 „
1840 . . .	227 362 „	1871 . . .	3 605 906 „
1850 . . .	511 845 „	1872	mehr als 4 Mill. Ctr.

Durch Decret vom 12. Juli 1873 hat die Peruanische Regierung den Verkauf des Salpeters selbst in die Hand genommen und die Quantität der jährlich zu exportirenden Waare auf $4^1/_2$ Millionen Centner fixirt. Ueber die Wirkung dieses Monopols auf den Salpeterhandel lässt sich bis jetzt noch kein Urtheil abgeben.

Als Beispiel der Zusammensetzung des in Europa importirten gereinigten Natronsalpeters soll eine von R. Wagner [1]) publicirte sehr vollständige Analyse hier Platz finden:

Natriumnitrat	94·03
Natriumnitrit	0·31
Natriumchlorid	1·52
Natriumsulfat	0·92
Natriumjodat	0·29
Kaliumchlorid	0·64
Magnesiumchlorid . . .	0·93
Borsäure	Spur
Wasser	1·36
	100·00

Die Mutterlauge der Raffinerien enthält von $2^1/_2$ bis 5 g Jod im Liter und wird auch von einigen Fabriken in Peru auf Jod verarbeitet. (Vergl. auch S. 137 u. 139 dieses Berichts.)

Ueber die Entstehung der mächtigen Salpeterlager in Peru haben verschiedene Forscher ihre Ansichten veröffentlicht, ohne jedoch eine völlig genügende Erklärung zu geben; fast will es scheinen, als hätten bei ihrer Bildung bis jetzt unbekannt gebliebene Bedingungen obgewaltet. Nach H. Reck [2]) soll der Chilisalpeter das Oxydationsproduct grosser Lager von Guano sein, wobei jedoch, wie schon Nöllner richtig bemerkt, unerklärt bleibt, wohin die grosse Masse von schwer löslichem Calciumphosphat gekommen, während das so leicht lösliche Natriumnitrat zurück geblieben ist. Die Ansicht von C. Nöllner [3]) hat wohl die grösste Wahrscheinlichkeit für sich; er glaubt, dass in Folge von Stürmen gewaltige Massen von Seetangen in jene Bucht von Südamerika geworfen wurden, die sämmtlich stickstoffhaltig sind und durch ihre langsame

[1]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1869, 248. [2]) H. Reck, Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1863, 188, 207, 225, 229; Wagn. Jahresber. 1863, 303. [3]) C. Nöllner, Journ. f. prakt. Chemie CII, 459; Wagn. Jahresber. 1868, 290.

Oxydation zur Bildung von salpetersaurem Natrium Veranlassung gegeben haben.

Für die Richtigkeit seiner Ansicht führt Nöllner noch das constante Vorkommen von Jod in dem Salpeter an und schliesst daraus, dass dieselben nur den stickstoffhaltigen Jodsammlern des Meeres, den Seetangen, ihren Ursprung verdanken können. Die geographische Lage der Salpeterlager stimmt in der That sehr gut mit dieser Theorie, da an der dortigen Küste vom Meer herkommende Westwinde vorherrschend sind, deren Wirkung noch durch die längs der Küste gehende Meeresströmung unterstützt wird. Wenn diese Westwinde nur einigemal in Jahrhunderten als heftige Orkane auftraten und von der ungeheuren Fläche des grossen Oceans colossale Massen von Tangen und anderen Seepflanzen auf das Land warfen, welches gänzlich regenlos ist und aus einer dürren Ebene oder hügelig aufgeschwemmtem Land besteht, so musste sich genau eine solche Zone von Meerespflanzen bilden, wie sie die Salpeterlager in Peru heute darstellen. Man muss allerdings dabei annehmen, dass der gebildete Salpeter durch vulcanische Erhebungen oder Zurücktreten des Meeres dem Einfluss der Wogen entzogen worden ist. Der geringe Kaliumgehalt des Chilisalpeters entspricht der Kalimenge in den Seepflanzen und das constante Vorkommen von Boronatrocalcit erinnert an die borsäurehaltigen Mineralien in Steinsalz- und Chlorkaliumlagern.

Kaliumnitrat. Zu der Fabrikation von Schiesspulver lässt sich das Natriumnitrat wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht gebrauchen, es muss zu diesem Zweck in Kaliumnitrat umgewandelt werden, und es sind in den letzten Jahrzehnten grosse Fabriken entstanden, welche sich mit der Darstellung dieses im Gegensatz zu dem natürlichen Kaliumsalpeter sogenannten Conversionssalpeters beschäftigen.

Die fabrikmässige Darstellung des Conversionssalpeters scheint ziemlich gleichzeitig von Wöllner [1]), Grüneberg [2]) und Nöllner [3]) in der Mitte der funfziger Jahre ausgeführt worden zu sein, als in Folge des Krimkrieges plötzlich bedeutende Nachfrage nach Kalisalpeter eintrat. Bis zu dieser Zeit lieferten Indien und die heimischen Salpeterplantagen den ganzen Bedarf der Schiesspulverfabriken. Die Ausfuhr von indischem Salpeter hat in den letzten Jahren abgenommen; die Fabrikation von einheimischem Salpeter ist in England, Frankreich und Deutschland ganz eingegangen und wird nur noch in Schweden, Russland und Spanien in kleinem Maassstabe fortbetrieben.

Die jetzt wohl ausschliesslich angewendete Methode zur Darstellung

[1]) Wöllner, Polyt. Notizbl. 1860, 49; Wagn. Jahresber. 1860, 204 und H. Grüneberg, Wagn. Jahresber. 1869, 248. [2]) H. Grüneberg, Polyt. Centralbl. 1868, 968; Wagn. Jahresber. 1868, 288. [3]) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867, Nro. 24, 370; Wagn. Jahresber. 1868, 288.

des Conversionssalpeters beruht auf der Umsetzung des Natriumnitrats mit Kaliumchlorid in Kaliumnitrat und Natriumchlorid, da seit der Entdeckung und Ausbeutung der Kalisalzlager in Stassfurt das Chlorkalium die billigste Quelle für Kalisalze geworden ist, und ausserdem die Umsetzung mit diesem Salze am vollständigsten ist.

Anthon[1]) hat schon im Jahre 1858 ein praktisches Verfahren zur Darstellung von Kaliumnitrat aus Chilisalpeter und Chlorkalium publicirt; Kuhlmann[2]) beleuchtete im Jahre 1859 diese Fabrikationsmethode mit besonderer Berücksichtigung für französische Verhältnisse, und Waltl[3]) wollte die chlorkaliumhaltige Mutterlauge von Soolen oder Seewasser zur Fabrikation von Salpeter benutzen.

Eine ausführliche Beschreibung der im Jahre 1866 in England gebräuchlichen Fabrikationsmethode von Conversionssalpeter ist von Lunge[4]) veröffentlicht worden. Aequivalente Mengen von Chilisalpeter und Stassfurter Chlorkalium, deren Gehalt vorher durch die Analyse festgestellt ist, werden in grossen eisernen Kesseln in Wasser aufgelöst, das durch directes Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt wird. Die geklärten Laugen lässt man unter Umrühren erkalten, wobei sich der Kaliumsalpeter als feines Krystallmehl abscheidet, das in hölzernen mit Blei ausgeschlagenen Trögen zum Abtropfen gebracht und so lange mit Wasser gewaschen wird, bis eine Probe mit Silberlösung geprüft nur noch $^1/_{100}$ p. C. Chlornatrium enthält. Nach Beendigung des Waschens wird die noch anhängende Lauge in Centrifugen ausgeschleudert und der Salpeter auf hölzernen Tafeln in geheizten Trockenstuben völlig getrocknet. Die Mutterlaugen, auf freiem Feuer eingedampft, scheiden den grössten Theil des Kochsalzes ab, welches ausgefischt wird, und geben beim Erkalten eine neue Quantität Salpetermehl. In einer anderen Fabrik stellt man zuerst eine Lösung von Chlorkalium dar, welche 1·200 bis 1·210 Vol.-Gew. zeigt, löst darin die äquivalente Menge Chilisalpeter auf und dampft auf freiem Feuer ein; das sich fortwährend ausscheidende Kochsalz wird ausgekrückt und nach dem Abtropfen so lange mit Wasser gewaschen, bis es nur noch $^1/_2$ p. C. Salpeter enthält, die Waschwasser gehen in die Pfanne zurück. Wenn die Lauge die Concentration von 1·500 Vol.-Gew. erreicht hat, lässt man kurze Zeit absetzen, wobei das niederfallende Kochsalz allen Schmutz mit sich zieht, und bringt die klare Lauge in die Krystallisationsgefässe. Durch gelegentliches Umrühren erreicht man, dass die Krystalle so fein wie Bittersalz ausfallen; die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen, alsdann giesst man so viel kaltes Wasser

---

[1]) Anthon, Dingl. pol. J. CXLIX, 39; Chem. Centralbl. 1858, 569; Wagn. Jahresber. 1858, 154. [2]) Kuhlmann, Bull. Soc. d'Encour. 1859, Septbr., 567; Wagn. Jahresber. 1859, 182. [3]) Waltl, Polyt. Centralbl. 1859, 129; Wagn. Jahresber. 1859, 182. [4]) Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXII, 385; Wagn. Jahresber. 1866, 223.

auf, dass die Salpeterkrystalle damit bedeckt sind; nach 7 bis 8 Stunden wird die Flüssigkeit wieder abgelassen und nach 12stündigem Abtropfen frisches Wasser aufgegeben. Man wiederholt dieses Auswaschen so oft, bis die gewünschte Reinheit erreicht ist, was meist schon nach dem zweiten Auswaschen der Fall ist.

Verfasser dieses sah im Jahre 1869 in einer schottischen Fabrik die beschriebenen Methoden in der Weise modificirt, dass die trockenen Salze, Kaliumchlorid und Natriumnitrat, in äquivalentem Verhältniss mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge Mutterlauge erhitzt wurden. Die Operation geschah in einer Anzahl nicht sehr grosser eiserner Cylinder, welche mit mechanischem Rührwerk versehen waren und durch einen Dampfmantel erwärmt wurden. Die sich reichlich entwickelnden Wasserdämpfe zogen durch ein seitlich angebrachtes Rohr nach dem Fabrikschornstein ab. Nach mehrstündigem Rühren, wobei das verdampfte Wasser stets durch Mutterlaugen ersetzt wird, ist die Umsetzung derart vollendet, dass die Flüssigkeit die ganze Menge Kaliumnitrat gelöst enthält und das feste Salz aus feinen Chlornatriumkrystallen besteht. Aus der klar abgesetzten Salpeterlauge scheidet sich durch gestörte Krystallisation Salpetermehl ab, welches durch Auswaschen von anhängendem Chlornatrium befreit wird; das Kochsalz wird ebenfalls so lange gewaschen, bis es fast frei von Salpeter ist. Die Mutterlaugen und Waschwasser werden bei der Behandlung neuer Quantitäten von Chlorkalium und Chilisalpeter zugesetzt und sollen dieselben bei vorsichtiger Arbeit sämmtlich aufgebraucht werden können.

Andere Methoden zur fabrikmässigen Umwandlung des Chilisalpeters in Kaliumnitrat sind jetzt wohl nirgends mehr im Gebrauch. Ein älteres Verfahren benutzte die Kalisalze der Schlempekohle der Rübenzuckerfabriken. Der wässerige Auszug der Schlempekohle besteht vorzugsweise aus Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat; beim Eindampfen auf 1·38 Vol.-Gew. (40° B.) scheidet sich in der Hitze das Kaliumsulfat und beim Erkalten der grösste Theil des Kaliumchlorids aus; die von diesen Salzen getrennte Lauge wurde mit Chilisalpeter versetzt und weiter eingedampft, wobei Natriumcarbonat mit mehr oder weniger Natriumchlorid vermischt ausfiel und ausgefischt ward; aus der klar abgezogenen Mutterlauge krystallisirte der Kaliumsalpeter beim Erkalten aus.

Eine andere von Landmann[1]) vorgeschlagene Methode war längere Zeit in England im Gebrauch und wurde auch von C. Nöllner[2]) zur Zeit des Krimkrieges in Billwerder bei Hamburg angewandt. Sie beruht auf der Umsetzung von kaustischem Kali und Chilisalpeter in

---

[1]) Landmann, Dingl. pol. J. CXVII, 78. [2]) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867, 370; Wagn. Jahresber. 1868, 288.

kaustisches Natron und Kaliumsalpeter, der letztere krystallisirt aus und die Mutterlauge wird durch Eindampfen auf kaustisches Natron verarbeitet. Nach einer Angabe von G. A. Scherf[1]) soll man in Amerika wegen des hohen Salzzolles und des hohen Preises der Salzsäure das folgende etwas umständliche Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Kaliumsalpeter und Barytweiss anwenden. Chilisalpeter wird durch Chlorbarium in Bariumnitrat und Chlornatrium umgesetzt, Stassfurter Chlorkalium durch Calciniren mit Schwefelsäure in Kaliumsulfat und Salzsäure verwandelt und endlich das erhaltene Kaliumsulfat mit dem Bariumnitrat in Kaliumsalpeter und Barytweiss übergeführt.

Noch ist ein Vorschlag von Delafield[2]) zu erwähnen zur gleichzeitigen Fabrikation von Bleiweiss und Kaliumnitrat; nach demselben soll eine kochende Lösung von Bleinitrat mit Kaliumcarbonat gefällt werden, wobei ein Bleicarbonat von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Bleiweisses niederfalle, während Kaliumsalpeter in Lösung bleibe, der durch Eindampfen gewonnen werden könne.

Bei der technischen Analyse des Kaliumnitrats bestimmt man gewöhnlich das Chlor volumetrisch mit Silbernitrat und chromsaurem Kalium als Indicator, die Schwefelsäure gewichtsanalytisch als Bariumsulfat, das Kalium als Kaliumplatinchlorid, die unlöslichen Beimischungen und das Wasser durch directes Wägen. Aus diesen Daten berechnet sich die Zusammensetzung. Eine specielle Probe ist noch auf Natriumnitrat zu machen, die am besten nach dem Vorschlag von Nöllner[3]) ausgeführt wird durch Anfeuchten einer nicht zu kleinen Menge der Salpeterprobe mit wenig Wasser, Eindampfen der Lauge, Wiederbefeuchten des Salzrückstands und Eindampfen der Lösung. Die ganze Menge des leicht löslichen Natriumsalpeters lässt sich auf diese Weise in einem sehr kleinen Quantum Flüssigkeit ansammeln, so dass man ihn leicht durch seine rhomboëdrische Krystallform und namentlich durch sein verschiedenes optisches Verhalten unter dem Mikroskop mit Polarisationsapparat erkennen kann. Will man auch die Salpetersäure bestimmen, so gelingt dies für technische Zwecke am besten auf die Weise, dass man die Salpeterprobe mit Zucker, Graphit[4]) oder Oxalsäure innig mischt und nach Zusatz der vier- bis sechsfachen Menge Kochsalz glüht. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und das gebildete Carbonat mit Normalschwefelsäure gemessen, woraus sich dann das Nitrat leicht berechnen lässt. Man hat noch eine grosse Zahl anderer Methoden in Vorschlag gebracht, die in geübten Händen auch genaue Resultate

---

[1]) G. A. Scherf, Wagn. Jahresber. 1866, 227. [2]) Delafield, Chem. News 1866, XIV, 178; Bull. Soc. chim. 1866, 249; Wagn. Jahresber. 1866, 223. [3]) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867, 306; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 333; Wagn. Jahresber. 1867, 241. [4]) Abel und Bloxam, Chem. Soc. Qu. J. X, 107.

liefern, in der Praxis aber entweder zu umständlich sind oder bei nicht genügender Sorgfalt leicht Anlass zu grossen Irrthümern geben können.

Die Anwendung des Kaliumsalpeters in der Fabrikation des Schiesspulvers und der salpetersauren Salze in der Feuerwerkerei sind bekannt. In neuerer Zeit ist der Chilisalpeter nach dem schon 1858 von Knowles [1]) gemachten Vorschlag durch Hargreaves [2]), Heaton [3]) und Bessemer [4]) in die Stahlfabrikation zum Entkohlen des Gusseisens eingeführt worden und hat nach der Beurtheilung von Schinz [5]) und Gruner [6]) günstige Resultate ergeben. R. Wagner [7]) macht auf die Anwendbarkeit des Chilisalpeters in der Metallurgie des Kupfers und Nickels aufmerksam zur Wegnahme des Schwefels aus den Concentrationssteinen und des Arsens aus der Nickelspeise. —

Salpetersäure. In der Industrie wendet man ausschliesslich Chilisalpeter und englische Schwefelsäure zur Darstellung der Salpetersäure an, und es ist wohl noch keiner der zahlreichen Vorschläge, Salpetersäure auf andere Weise zu fabriciren, im Grossen ausgeführt worden. Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Chilisalpeter ist nicht in allen Fabriken gleich, einige gebrauchen nur wenig mehr Schwefelsäure als dem Chilisalpeter äquivalent ist, während andere auf 1 Aeq. Chilisalpeter bis zu $1^3/_4$ Aeq. Schwefelsäure anwenden; in ersterem Falle ist das zurückbleibende Sulfat sehr dickflüssig und muss nach dem Erkalten in Stücken aus dem Apparat gezogen werden, während in dem zweiten Falle das gebildete Bisulfat den Schmelzpunkt des Rückstands so erniedrigt, dass er leicht in flüssigem Zustand durch Ablassen entfernt werden kann.

Die Concentration der Schwefelsäure richtet sich nach der Stärke der darzustellenden Salpetersäure, in den meisten Fällen nimmt man Schwefelsäure von 1·718 Vol.-Gew. (60° B.), wie sie durch Eindampfen in Bleipfannen erhalten wird; erfahrungsmässig schäumt alsdann die Mischung am wenigsten, so dass die Zersetzungsapparate ziemlich hoch angefüllt werden können. Die mittlere Concentration der so erhaltenen Salpetersäure variirt nach der Menge der gebrauchten Schwefelsäure und der angewendeten Temperatur, in der Regel schwankt sie zwischen 1·38 bis 1·41 Vol.-Gew. (40 bis 42° B.). Zur Darstellung der schwächeren Säure verdünnt man diese Säure mit Wasser, das man gewöhnlich schon vorher in die Condensationsgefässe bringt. Für stärkere Salpetersäure

---

1) Knowles, Rep. f. Pat. Inv. 1858, 239; Dingl. pol. J. CXLIX, 317; Wagn. Jahresber. 1858, 14. 2) Hargreaves, Mech. Mag. 1868, 11, 30; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 480; Wagn. Jahresber. 1868, 84. 3) Heaton, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 489; Wagn. Jahresber. 1868, 87. 4) Bessemer, Pract. Mech. J. 1868, 143; Dingl. pol. J. CXC, 32; Wagn. Jahresber. 1868, 88; 5) Schinz, Dingl. pol. J. CXCV, 126; Wagn. Jahresber. 1870, 70. 6) L. Gruner, Compt. rend. LXX, 521; Wagn. Jahresber. 1870, 70. 7) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1870, 116, 151.

muss concentrirtere Schwefelsäure angewendet werden, und für Salpetersäure von 1·50 bis 1·53 Vol.-Gew. (48 bis 50° B.), die fast dem reinen Monohydrat entspricht, gebraucht man getrockneten Chilisalpeter und Schwefelsäure von 1·85 Vol.-Gew. (66° B.).

Als Zersetzungsapparate werden gewöhnlich liegende gusseiserne Cylinder angewendet, die so eingemauert sind, dass sie möglichst gleichförmig von den heissen Feuergasen umspült werden. In einigen Fabriken hat man die obere Hälfte des Cylinders durch Ausmauern mit Backsteinen oder einen Mantel von gebranntem Thon gegen das Anfressen des Eisens durch die Salpetersäure schützen wollen; diese Vorrichtung ist jedoch unnöthig, wenn das Eisen so heiss gehalten wird, dass sich keine Salpetersäure darauf verdichten kann, ja sie wirkt eher nachtheilig, weil die poröse Thonmasse schwächer erhitzt wird und desshalb leicht etwas Salpetersäure zurückhält, welche dann beim Erkalten des Cylinders das Eisen angreift. Die beiden Grundflächen des Cylinders sind dem Feuer nicht ausgesetzt und werden daher am besten durch Platten von Sandstein geschlossen, welche mit einer Mischung von Eisenfeile, Salmiak, Schwefel und Essig eingekittet werden. Dieser Kitt erhärtet rasch und widersteht der Wirkung der Säure und Wärme sehr gut. Die vordere Sandsteinplatte hat in der oberen Hälfte eine Oeffnung, die zum Einfüllen des Chilisalpeters dient und mit einem mit Thon zu dichtenden Steinstöpsel geschlossen werden kann. Der Steinstöpsel enthält noch eine kleine Oeffnung, durch welche, nachdem der ganze Apparat fertig zusammengestellt ist, die Schwefelsäure mittelst eines Bleirohres eingelassen wird. Am unteren Theil des Gusseisencylinders ist auf der vorderen Seite eine Nase angegossen, welche eine 8 cm weite Durchbohrung hat, durch die nach beendeter Umsetzung das flüssige Natriumsulfat ausfliesst; während der Operation ist die Oeffnung durch einen mit Thon gedichteten Stöpsel von Gusseisen geschlossen. Die hintere Sandsteinplatte trägt eine Durchbohrung zur Aufnahme eines Thonrohres, durch welches das Innere des Cylinders mit einer Serie von Krügen aus Steinzeug in Verbindung steht, die als Condensationsgefässe dienen; die nicht condensirten Gase werden noch in einen Cokethurm geleitet, wo sie einem herabfallenden Wasserregen begegnen, der die letzten Reste der Salpetersäure verdichtet und die vorhandene Untersalpetersäure bei Gegenwart von Luft in Salpetersäure umwandelt. Die zur Condensation angewendeten Steinzeugkrüge (*Bonbonnes*) haben gewöhnlich dieselbe Form wie die, welche bei der Salzsäure gebraucht werden, mit zwei weiten Oeffnungen zur Aufnahme der Verbindungsröhren und einer engeren zum Abziehen der Säure.

Devers und Plisson[1]) haben die Form dieser Condensations-

---

[1]) Phil. Schwarzenberg, Salpetersäure in Bolley's Technologie, II, 1. 2, 304, Braunschw. 1865.

gefässe dahin abgeändert, dass sie zwei Krüge derart auf einander setzen, dass der obere wie ein Trichter in die mittlere Oeffnung des unteren eingepasst ist, die sich verdichtende Säure fliesst in das untere Gefäss und von da durch einen eingekitteten Heber direct nach einem grossen Sammelgefäss. Am Ende des Condensationsapparates sind dann noch mehrere mit Bimsteinstücken gefüllte Krüge auf einander gestellt, in welchen durch einfliessendes Wasser die Untersalpetersäure verdichtet wird.

Wenn man ungefähr gleiche Aequivalente Schwefelsäure und Chilisalpeter anwendet, so wird, wie bereits bemerkt, das zurückbleibende Natriumsulfat so dickflüssig, dass es nicht ausfliessen kann; die vordere Grundfläche des Gusscylinders wird dann mit einer Gussplatte geschlossen, welche auf der inneren Seite durch eine Thonplatte geschützt sein muss; zur Dichtung der Gussplatte nimmt man mit Pferdemist angemachten plastischen Thon, da Eisenkitt zu fest wird. Auf den Boden des Cylinders legt man vor der Beschickung einige Prismen von Gusseisen mit scharfen Kanten, an welchen sich der erkaltete Kuchen von Natriumsulfat bricht und so leicht in Stücken herausgezogen werden kann.

Anstatt der Cylinder haben manche Fabriken gusseiserne Tröge, deren Seiten mit Sandsteinplatten oder Mauersteinen bekleidet und die oben ebenfalls mit einer Sandsteinplatte oder einem doppelten Gewölbe geschlossen sind; diese Form ist weniger zweckmässig, der Aufwand an Brennmaterial ist grösser und die Apparate selbst werden leichter von der Salpetersäure angefressen. Geeigneter noch ist ein grosser Kessel von Gusseisen, der oben eine weite Oeffnung hat, durch welche Chilisalpeter und Schwefelsäure eingebracht werden; diese Oeffnung ist während des Feuerns mit einem Gussdeckel geschlossen, und der Kessel so eingemauert, dass er ringsum auch über dem Deckel der Flamme ausgesetzt ist. Die Salpetersäure gelangt in die Condensationsgefässe durch einen angegossenen Hals, welcher im Innern mittelst eines Thonrohrs gegen die Wirkung der Säure geschützt ist. Das Sulfat wird durch ein am Boden angegossenes Rohr abgelassen. Das flüssige Sulfat wird am besten in eiserne Kästen, die auf kleinen Wagen stehen, abgezogen und sogleich weggefahren. Nach dem Erkalten wird das Salz in Stücke gebrochen und durch Glühen mit Kochsalz auf neutrales Natriumsulfat zur Sodafabrikation verarbeitet.

Die erhaltene Salpetersäure ist stets von Untersalpetersäure mehr oder weniger gelb gefärbt und enthält eine dem Chlorgehalt des angewendeten Chilisalpeters entsprechende Menge Salzsäure, ausserdem häufig noch kleine Mengen von Schwefelsäure, schwefelsaurem Natrium, Eisenoxyd und Spuren von Jod. Zur Darstellung einer chemisch reinen Salpetersäure destillirt man am besten das vierfache Hydrat der Salpetersäure von 1·42 Vol.-Gew. (43° B.) aus Glasgefässen und fängt die zuerst übergehende Flüssigkeit so lange für sich auf, als Silberlösung

darin noch eine Trübung hervorbringt; nachdem die Vorlage gewechselt ist, destillirt man bis auf einen geringen Rückstand ab. Für viele technische Anwendungen ist es wünschenswerth, eine chlorfreie Säure zu haben, während die anderen nur in sehr geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen nicht schaden. Manche Fabriken waschen zu diesem Zweck den Chilisalpeter so lange mit reinem Wasser, oder besser einer gesättigten Lösung von chlorfreiem Chilisalpeter, bis alles Kochsalz entfernt ist; andere ziehen es vor, den Chlorgehalt aus der fertigen Salpetersäure zu entfernen, was sehr leicht geht, wenn man die Säure in Thongefässen, die im Wasserbad stehen, erwärmt und gleichzeitig mit einer Luftpumpe einen Luftstrom durchpresst; die entweichende chlorhaltige Untersalpetersäure wird in einen Cokethurm geleitet; die Salpetersäure lässt sich auf diese Weise wasserhell, frei von Chlor und Untersalpetersäure darstellen. —

R. Wagner [1]) hat vorgeschlagen, zur Darstellung der Salpetersäure das bei der Kryolith- und Bauxitindustrie als Nebenproduct erhaltene Thonerdehydrat zu benutzen, indem man es mit Chilisalpeter glüht, wobei Salpetersäure und Untersalpetersäure entweichen, letztere soll dann durch Behandeln mit Wasser und Luft ebenfalls zu Gute gemacht werden. Das zurückbleibende Thonerdenatron wird mit Kohlensäure zerlegt in kohlensaures Natrium und Thonerdehydrat, welches zur Zersetzung neuer Quantitäten Chilisalpeter angewendet werden kann. Anstatt des Thonerdehydrats glaubt Wagner (l. c.) auch fein zertheilte Kieselsäure anwenden zu können, wie sie bei der Zersetzung von Wasserglas oder Fluorsilicium resultirt. Diese schon im Jahre 1865 von Wagner vorgeschlagene Methode ist später noch zweimal in England patentirt worden, im Jahre 1867 von J. Poole, W. Stase und H. Baker [2]) und im Jahre 1870 von J. H. Johnson [3]). — Soweit dem Verfasser bekannt, ist diese Methode noch nicht in grossem Maassstabe zur Ausführung gebracht worden.

Tessié du Motay [4]) schlägt vor, über Manganate, Permanganate oder Chromate, welche auf 340 bis 560° erhitzt sind, ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff zu leiten und die sich hierbei bildenden salpetersauren Salze in Rothglühhitze durch Luft und Wasserdampf zu zersetzen, wobei Salpetersäure frei wird und Manganate oder Chromate regenerirt werden. Wie so viele andere Vorschläge dieses vielerfindenden Chemikers, ist auch der eben genannte von der Industrie bislang nicht verwerthet worden.

---

1) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1865, 249. 2) Deutsche Industrie-Zeitung 1867, 158; Wagn. Jahresber. 1867, 998. 3) J. H. Johnson, London (für H. M. Baker, Williamsburg U. St.) Darstell. von Säuren und alkalischen Salzen. Pat. Nro. 2866, datirt 31. Octbr. 1870. 4) Tessié du Motay, Deutsche Industr.-Ztg. 1871, 388; Wagn. Jahresber. 1871, 260.

R. Weber[1]) hat vor Kurzem eine Methode kennen gelehrt, das von H. St. Claire Deville entdeckte Anhydrid der Salpetersäure leicht und in grossen Mengen zu erhalten, indem er wasserfreie Phosphorsäure in kalt gehaltenes Salpetersäuremonohydrat einträgt und bei gelinder Wärme destillirt. Das Destillat besteht aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten; die obere Schicht wird abgegossen und unter 0° abgekühlt, wobei sich in reichlichem Maasse Krystalle von Salpetersäureanhydrid abscheiden. Nach Weber's Angabe, die von Berthelot[2]) bestätigt wurde, soll eine sehr gute Ausbeute erhalten werden.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Salpetersäure ist schwefelsaure Brucinlösung, welche damit eine intensiv rothe Färbung giebt; auf Zusatz von Zinnchlorür wird alsdann ein violetter Niederschlag ausgefällt.

Nach Angaben von C. D. Braun[3]), die von Böttger[4]) bestätigt wurden, soll schwefelsaures Anilin der Brucinreaction an Empfindlichkeit gleichstehen. Man stellt zunächst eine Lösung von Anilinsulfat dar durch Auflösen von 10 Tropfen Anilin in 50 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6), $^1/_2$ cbcm dieser Lösung wird auf einem Uhrglase mit 1 cbcm concentrirter Schwefelsäure gemischt und ein mit der zu prüfenden Flüssigkeit benetzter Glasstab am Rande durch diese Mischung geführt. Bei Gegenwart von Salpetersäure erscheinen incarnatrothe Streifen und allmählich färbt sich die ganze Flüssigkeit rosenroth, bei mehr Salpetersäure geht die Farbe in das tief Braunrothe und endlich tief Braungelbe über. Nach E. Reichardt[5]) giebt 1 Thl. Salpeter in 1000 Thln. Wasser gelöst mit Anilinlösung keine Reaction mehr, während 1 Thl. Salpeter in 100000 Thln. Wasser mit Brucin noch eine deutliche Färbung erkennen lässt.

Zur Bestimmung der geringen Mengen von Salpetersäure in Brunnenwasser sind eine grosse Zahl von Methoden vorgeschlagen worden. In neuerer Zeit hat F. Tiemann[6]) sehr genaue vergleichende Versuche über die Bestimmung der Salpetersäure bei der Wasseranalyse angestellt. Er ordnet sämmtliche Methoden in vier Classen.

I. Methoden, welche auf der in alkalischer Lösung in Gegenwart eines Metalls bewirkten Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen. Fr. Schulze[7]) hat auf dieses Princip zuerst eine Methode gegründet und bewirkt die Reduction durch platinirtes Zink, Wolf[8]),

[1]) R. Weber, Pogg. Ann. CXLVII, 113; Ber. Chem. Ges. 1872, 504. [2]) Berthelot, Bull. Soc. chim. 1873; Ber. Chem. Ges. 1873, 1560. [3]) C. D. Braun, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1867, 71; Wagn. Jahresber. 1867, 197. [4]) R. Böttger, Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt 1866/67, 18; Wagn. Jahresber. 1868, 254. [5]) E. Reichardt, Arch. Pharm. [2] CXLV, 108; Jahresber. d. Chem. 1871, 893. [6]) Ferd. Tiemann, Ber. chem. Ges. 1873, 1034. [7]) Fr. Schulze, Chem. Centralbl. 1861, 657 u. 833. [8]) Wolf, Chem. Centralbl. 1862, 379.

Harcourt[1]) und Siewert,[2]) wenden Zink und Eisenfeile, Bunsen[3]) eine Zinkeisenspirale, Chapmann[4]) Blattaluminium an. In allen Fällen wird das gebildete Ammoniak durch Abdestilliren isolirt und bei grösseren Mengen mit titrirter Schwefelsäure bestimmt, bei sehr kleinen Mengen colorimetrisch mittelst der Nessler'schen Probe gemessen. Nach Frühling's[5]) Angaben, die Tiemann bestätigt, geben die auf diesem Princip beruhenden Methoden bei Anwesenheit von organischen Substanzen unrichtige Resultate. Finkener[1]) hat gefunden, dass zwar alle Salpetersäure zersetzt, jedoch in keinem Falle der Stickstoff vollständig in Ammoniak übergeführt werde.

II. Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Stickoxyd und Wiederüberführung desselben in Salpetersäure. Diese zuerst von Schlösing[6]) vorgeschlagene, später von Reichardt[7]) modificirte Methode beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure, Oxydation des Stickoxyds mittelst Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure und Titriren derselben mit verdünnter Natronlauge. Schlösing fängt das Stickoxydgas über Quecksilber auf, während Reichardt die leichter zu beschaffende Natronlauge anwendet, welche nach seinen Versuchen nur verschwindend kleine Mengen von Stickoxyd absorbiren soll.

III. Methoden, welche die Salpetersäure durch Messen des daraus dargestellten Stickoxyds bestimmen. Walter Crum[8]) sowie Frankland und Armstrong[9]) zersetzen die Nitrate in sehr concentrirter Lösung durch einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure und reduciren die in Freiheit gesetzte Salpetersäure durch Schütteln mit Quecksilber zu Stickoxyd, welches nach Walter Crum in der Zersetzungsröhre, nach Frankland und Armstrong in einem gasometrischen Apparat gemessen wird.

Fr. Schulze[10]) wendet wie Schlösing zur Zersetzung der Nitrate Salzsäure und Eisenchlorür an und fängt das beim Erwärmen frei werdende Stickoxyd über feuchtem Quecksilber auf, das sodann dem Volum nach bestimmt wird. Diese Methode, welche nach den Angaben von Wulfert[11]) und Tiemann sehr genaue Resultate giebt, ist von Tiemann[12]) in der Weise modificirt worden, dass statt Quecksilber concentrirte Natronlauge als Sperrflüssigkeit angewendet wird.

---

[1]) Harcourt, Chem. Soc. J. XV, 385. [2]) Siewert, Ann. Chem. Pharm. CXXV, 293. [3]) Bunsen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 414. [4]) Chapmann, Sutton's Volum. Analysis, Sec. Ed. 280. [5]) Frühling, Landwirthsch. Versuchsst. VIII, 473. [5]) Rose, Analyt. Chem. 6. Aufl. II, 829. [6]) Schlösing, Ann. chim. phys. [3] XL, 479; Journ. f. prakt. Chem. LXII, 142. [7]) Reichardt, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 24. [8]) Walter Crum, Ann. Chem. Pharm. LXII, 233. [9]) Frankland, Chem. Soc. J. [2] V, 6, 77. [10]) Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 401. [11]) H. Wulfert, Dissert.-Schr. d. phil. Fac. Rostock. [12]) Tiemann, Ber. Chem. Ges. 1873, 1041.

IV. **Methoden, welche aus der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf Indigolösung die Menge der vorhandenen Salpetersäure erschliessen.** Marx [1]) mischt 50 cbcm des zu prüfenden Wassers mit dem doppelten Volum reiner Schwefelsäure und lässt so lange verdünnte Indigolösung zu der heissen Flüssigkeit zufliessen, bis dieselbe grün gefärbt erscheint. Der Wirkungswerth der Indigolösung wird unter sonst gleichen Bedingungen durch eine Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt. Trommsdorf [2]) wendet nur 25 cbcm Wasser und 50 cbcm Schwefelsäure an, bestimmt durch einen Vorversuch annähernd die nöthige Quantität Indigolösung, setzt bei dem zweiten Versuch dieselbe auf einmal zu und titrirt bis zur Grünfärbung. Goppelsröder [3]), van Bemmelen [4]), Finkener [5]), Fischer [6]) haben diese Methode noch in verschiedener Weise modificirt. Nach den Versuchen von Tiemann sind die von Trommsdorf angeführten Verhältnisse für die praktische Ausführung am geeignetsten; die Bestimmung der Salpetersäure mit Indigolösung giebt jedoch immer ungenaue Resultate, wenn das zu prüfende Wasser grössere Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen enthält, der nachtheilige Einfluss derselben lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Behandlung des Wassers mit Chamäleonlösung beseitigen.

Die Salpetersäure wird in sehr vielen Industriezweigen angewandt. Die Fabrikation der Kohltheerfarben gebraucht Salpetersäure zur Darstellung von Nitrobenzol, Binitrobenzol und Nitrotoluol, aus welchem dann bekanntlich die verschiedenen Anilinfarben des Handels erhalten werden, zur Abscheidung des Phosphins (Chrysanilins) aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation, zur Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon; zum Nitriren des Naphtalins und des Phenylalkohols. Auch die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure geschieht in den meisten Fabriken mittelst Salpetersäure.

Grosse Mengen von Salpetersäure werden noch angewandt in der Fabrikation der Schwefelsäure, des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle und des Silbernitrats sowie in der Hutfabrikation zum Präpariren der Hasen- und Kaninchenhaare.

Auszeichnungen für Salpetersäure oder salpetersaure Salze allein sind auf der Wiener Weltausstellung nicht gegeben worden.

Vergl. aber auch die Auszeichnungen für Producte der Kaliindustrie, für Producte der Sodaindustrie und für chemische Präparate.

---

[1]) Marx, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 412. [2]) Trommsdorf, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 171. [3]) Goppelsröder, ibid. 1870, 1. [4]) Van Bemmelen, ibid. 1872, 136. [5]) Rose, Analyt. Chem. II, 831. [6]) Fischer, Journ. f. prakt. Chem. 1873, 57.

Ueber die praktische Verwerthung des Stickoxydulgases.

Von Dr. Oscar Liebreich,
Professor der Medicin an der Universität Berlin.

Während die wissenschaftliche Chemie in rastloser Thätigkeit schnell auf einander folgend neue Substanzen erzeugt, und durch den Reiz dieser productiven Thätigkeit stets zahlreiche schaffende Jünger erwirbt, tritt die seltsame Erscheinung zu Tage, dass die Medicin nur in bedächtiger Weise die Substanzen prüft, deren jede auf den thierischen Organismus einen Einfluss, wenn auch nicht immer einen praktisch verwerthbaren, ausübt. Der Mangel guter Methoden, die überaus schwierige Beurtheilung des Nutzens, zumal in der Menschentherapie, die stets mit grossen individuellen Schwankungen zu kämpfen hat, geben uns eine Erklärung für diese Erscheinung ab. Und so ereignet es sich, dass Substanzen, welche dem Chemiker längst nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt sind, plötzlich zu einer erhöhten Bedeutung gelangen, wenn ihr Nutzen von einer anderen wissenschaftlichen Disciplin erwiesen worden ist. Weniger in der Technik als gerade in der medicinischen Wissenschaft tritt dies Ereigniss ein. Einer jener Stoffe, welche durch die praktische Verwerthung ein erneutes Interesse gewonnen haben, ist das Stickstoffoxydul. Bisher nur in den Laboratorien ausgeführt, geschieht die Darstellung jetzt in grossem Betriebe, gleich der anderer in die Therapie eingeführter Stoffe.

Das Stickstoffoxydul entsteht bekanntlich in vielen Reactionen. Es resultirt beim Behandeln von gekörntem Zink mit Salpetersäure. Dieselbe Säure erzeugt mit einer salzsauren Auflösung von Zinnoxydul u. s. w. Stickstoffoxydul. Von allen diesen Reactionen benutzt man jedoch für die Darstellung im Grossen nur das Erhitzen von salpetersaurem Ammonium. Da es sich bei der medicinischen Verwerthung um völlige Reinheit des Gases handelt, so ist auf die Anwendung eines reinen Salzes besonderes Gewicht zu legen. Das durch Neutralisation von reiner

Salpetersäure mit reinem kohlensaurem Ammonium gewonnene Product soll chlor- und schwefelsäurefrei sein. Die bekannten Reactionen mit Silbernitrat und Chlorbarium zeigen die Reinheit des zu verwendenden Materials an. Die Entwickelung des Gases beginnt bei 170°. Die Hauptkunst bei der Darstellung besteht in der Regulirung der Feuerung, die bei beginnender Entwickelung gemässigt werden muss. Bei eingetretener Ueberhitzung bildet sich Stickstoff, Ammoniak und das für den Gebrauch zum Einathmen gefährlichste Nebenproduct, das Stickoxyd. Selbst das aus reinem Material und bei grösster Vorsicht dargestellte Gas bedarf einer Reinigung; am zweckmässigsten passirt das Gas einige Waschflaschen, die mit Eisensulfat, mit Kalilösung und endlich mit Kalkmilch beschickt sind. Das gebildete Stickoxydgas wird durch das Eisensulfat zerstört, die Säure durch das Kali zurückgehalten und die am wenigsten schädliche Beimengung Kohlensäure durch die vorgelegte Kalkmilch auch noch absorbirt.

Die zahnärztlichen Berichte geben in genauer Weise die Apparate an, welche jedoch für den Chemiker nichts Neues darbieten, da es dieselben sind, welche in den Laboratorien zur Darstellung und Reinigung bisher gedient haben. In den meisten Fällen haben sich die Zahnärzte das Gas selber bereitet; in Berlin beschäftigt sich der Apotheker Herr Worf, Markgrafengasse 16, damit, den Zahnärzten die Gasometer zu füllen.

Als neu und interessant ist die Compression des Gases behufs kaufmännischer Verwerthung zu erwähnen. Zuerst wurde dieses Verfahren in London nach Evans' Vorgang in Anwendung gebracht. Das zur Compression benutzte Gas wird auf die vorbeschriebene Weise dargestellt und gelangt in eisernen Flaschen (etwa 40 cm lang, 15 cm breit), welche mit einem starken Schraubenventil versehen sind, in den Handel. Die grössten Quantitäten werden in London von dem Mechaniker John Orchard jun. (10 High Street Kensington, opposite the Metropolitan Railway) fabricirt, und die Herren James Coxeter & son (23 Grafton Street East.), durch deren Vermittelung die Cylinder in den Handel gebracht werden, hatten die Güte, mir einige Zahlen mitzutheilen, welche ein Bild des enormen Consums geben.

1871	wurden	verkauft	146 211	Gallonen,
1872	„	„	214 478	„
1873	„	„	202 252	„

Die Abnahme im Jahre 1873 findet ihre Erklärung durch einen Todesfall während der Narcose (s. British Journ. of Dent. Science, Febr. 1873).

Die schnelle Verbreitung dieses Falles durch die Presse entmuthigte das Publicum; während im Januar 1873 23 000 Gallonen versandt wurden, sank der Verkauf im Monat Februar, in welchem das unglückliche Ereigniss stattfand, auf 10 900, doch ist er seit jener Zeit in erhöhtem Maasse wiederum gestiegen. In Deutschland

ist das comprimirte Gas durch die allbekannte Firma Ash & son Broad Street, London, eingeführt worden; eigene Fabriken sind bisher in Deutschland nicht entstanden.

Nachdem das Gas im Jahre 1776 von Priestley entdeckt worden war, wurde es bekanntlich im Jahre 1809 von Davy [1]) genauer untersucht und die wesentlichen Eigenschaften festgestellt, die Compression des Gases zu einer Flüssigkeit jedoch erst von Faraday ausgeführt. Schon Davy hatte beobachtet, dass das Gas, eingeathmet, beim Menschen einen eigenthümlichen Zustand erzeuge und nach ihm ist dieser Versuch des Oefteren bestätigend wiederholt worden. Eine eigenthümliche Excitation tritt ein. Die Sinne schwinden bei den ersten Athemzügen, während ein seltsames Trommeln in dem Gehörorgan sich kund. giebt. Der Körper befindet sich in einem besonderen Wohlbehagen und die Erscheinungen der Heiterkeit treten dem Beobachter entgegen. Der Name Lachgas (*laughing gas*) wurde dem Gase wegen dieser Eigenschaften von Davy beigelegt, obgleich die Erregung in seltenen Fällen auch aus der heiteren in die entgegengesetzte traurige Stimmung umschlagen kann. Bei fortgesetzter Athmung erfolgt vollkommene Bewusstlosigkeit und schliesslich der Tod. Diese durch Davy bekannt gewordene Eigenschaft des Gases, Bewusstlosigkeit hervorzurufen, wurde erst später praktisch verwerthet. Zwei Jahre früher (1844) als das Chloroform von Simpson eingeführt wurde, wandte Horace Wells, ein praktischer Zahnarzt, das Stickstoffoxydul an sich selber an, während der Chemiker Dr. Colton die Narcose leitete. Eine grosse Verbreitung fand diese Methode jedoch erst im Jahre 1863. Die Narcose zur Zahnextraction wurde unter Colton's Leitung von Zahnärzten häufig ausgeführt und gelangte 1867 zur Kenntniss des bekannten Zahnarztes Evans in Paris. Von nun an beginnt die eigentliche wissenschaftliche Verwerthung der Methode. Am 31. März 1868 wurde das Gas von Evans im Dental Hospital zu London bei mehreren Patienten benutzt und durch die Schenkung von 100 Pfd. St. die Mittel gewährt, um die Vorzüge und Nachtheile dieser Betäubungsmethode zu prüfen. Der erste Bericht [2]) über die Resultate der Anwendung für zahnärztliche Zwecke fiel sehr günstig aus, namentlich über eine grosse Anzahl von Woodhouse Braine [3]) geleiteter Narcosen. Von nun an fand das Gas eine stetige Verbreitung auch auf dem Continent.

Für die Anwendung des Gases wurden zahlreiche Apparate construirt, um die Inhalationen zu erleichtern. Es finden sich einfache

---

[1]) Chemische und physiolog. Unters. über das oxydirte Stickgas und das Athmen in demselben, von Humphry Davy. Aus d. Engl. 1812 bis 1814. [2]) *First Report by the joint committee of the odontological Society of Great Britain and the committee of Management of the Dental Hospital of London to inquire into the value and advantage of the Protoxide of Nitrogen as an Anaesthetic in surgical operations. Transact. of the odontolog. Soc. of Great Brit. I, Nro. 2.* [3]) Braine, l. c. Nro. 7.

Mundstücke, durch welche das Gas ohne Weiteres hindurchströmt, und complicirtere, welche das gleichzeitige Eintreten von Luft gestatten, ferner eigens construirte Gasometer, um die nöthige Quantität Gas aufzunehmen. Alle diese Apparate finden sich bei Ash & son in grosser Auswahl.

Was die Application des Gases betrifft, so ergiebt es sich mit Sicherheit, dass die Narcose nur in solchen Fällen benutzt werden kann, in welchen es sich um eine kurze Schmerzstillung handelt. Für Zahnoperationen ist deshalb das Gas ganz besonders geeignet. Schon weniger empfiehlt es sich, bei grösseren Operationen in der Mundhöhle dieses Anästheticum zu verwerthen. Bei geschickter Anwendung gelingt es, das Stadium der Excitation sehr zu vermindern oder über dasselbe vollkommen hinweg zu kommen. Ein sehr grosser Vortheil vor den übrigen Anästheticis liegt darin, dass Brechbewegungen bei dem ersten Einathmen fast niemals eintreten werden. Auch ist eine Einwirkung auf die Herzthätigkeit kaum zu beobachten und nach dem Zutretenlassen der Luft ist die Narcose bei dem Patienten schnell vorüber und das Allgemeinbefinden ein vollkommen normales. Man hat auch versucht, mit Gemischen von Stickstoffoxydul und anderen Narcoticis zu operiren; so sind von C. Sauer (s. Vierteljahrsch. für Zahnheilkunde IV. Heft, 1869) Versuche mit Chloroform und Stickstoffoxydul gemacht worden. Eine lehrreiche Abhandlung über die alleinige Anwendung des Stickstoffoxydulgases für Zahnärzte ist von Dr. Carl Grohnwald veröffentlicht worden [1]).

Obgleich die praktische Verwerthung zweckmässig befunden ist, liegen für die wissenschaftliche Erklärung der Wirkung nur wenige und ungenügende Thatsachen vor. Es scheint, dass das Stickstoffoxydul seinen Sauerstoff nicht für die Verbrennung abgiebt, auch geht es eine chemische Verbindung mit den rothen Blutkörperchen nicht ein, da die Absorptionsverhältnisse für Blut und Wasser, wie Nawrocki nachgewiesen hat, fast dieselben sind. Es tritt bei der Einathmung Dyspnoë und Asphyxie gerade so wie bei der Inspiration anderer indifferenter Gase ein, das Gefühl der Dyspnoë wird aber durch die Eigenthümlichkeit des Rausches unterdrückt. So müssen wir uns begnügen, die Erklärung für die Wirkung des Gases darin zu finden, dass die Function der gangliösen Apparate des Gehirns durch dasselbe aufgehoben wird. Eine directe Einwirkung auf die nervösen Organe des Herzens ist bis jetzt nicht constatirt worden. So gering auch diese wissenschaftlichen Daten sind, so geben sie für die Anwendung gewichtige Fingerzeige an die Hand, welche mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmen; erstens darf das Gas nicht lange Zeit hinter einander eingeathmet werden, zweitens ist es zweckmässig, dem

[1]) Grohnwald, Das Stickstoffoxydulgas als Anästheticum. Berlin 1871.

selben mindestens $^1/_{10}$ Volum atmosphärische Luft beizumengen; je länger man die Narcose braucht, desto mehr Luft muss zugelassen werden; jedoch darf die Quantität nicht über $^1/_4$ Volum betragen. Ausserdem ist es von Wichtigkeit, besonders auf die Athmung der Patienten zu achten. Dass auch bei dieser Inhalationsmethode unglückliche Ausgänge stattfinden, ist nicht zu verwundern, da durch bisher nicht erklärte Zufälligkeiten die Anwendung fast jeden Anästheticums ihre Opfer gefordert hat. Die angegebenen statistischen Zahlen sprechen aber für die relative Unschädlichkeit.

Es lässt sich jedoch nicht verkennen, dass die Umständlichkeit des Einathmens auffordert, nach anderen neuen Substanzen zu suchen, welche für die zahnärztliche Anwendung zweckmässig sind; so hat der Verf. das Aethylidenchlorid, das nach den Angaben Hofmann's bei der Chloralbildung aus Alkohol als Nebenproduct sich reichlich bildet, als Inhalationsanästheticum für kurze und lange Operationen mit Nutzen angewendet; und es ist dasselbe durch eine lange Reihe von Erfahrungen von C. Sauer in Berlin auch bei Zahnoperationen als praktisch erprobt worden.

Die Verbindungen des Kohlenstickstoffs, des Cyans sind in dem Aufsatze: Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen erörtert.

Phosphor und Zündwaaren.

Von Dr. Anton von Schrötter,
k. k. Münzmeister in Wien.

Nur wenige Körper sind so sehr geeignet, unser Interesse nach jeder Richtung in gleich hervorragender Weise zu fesseln, wie der Phosphor. Namentlich sind es dessen Beziehungen zur organischen Welt, welche unausgesetzt unsere ganze Aufmerksamkeit demselben zulenken.

Es war daher dieser schon vor nahe 200 Jahren durch Brand entdeckte und von Kunkel näher beschriebene Körper stets Gegenstand vielfacher Untersuchungen und doch sind auch heute noch manche seiner Eigenschaften nicht genügend ermittelt.

Zuerst aus dem menschlichen Harn dargestellt, wurde der Phosphor 100 Jahre später von Gahn in den Knochen als wesentlicher Bestandtheil nachgewiesen. Aus diesem Vorkommen hätte man schon damals auf die allgemeine Verbreitung dieses Körpers in der Natur schliessen können; aber erst in neuerer Zeit ist der Nachweis gelungen, dass nicht nur fast alle auf der Erdoberfläche befindlichen Körper Phosphor enthalten, sondern dass er auch in den meisten Quellen, in allen Flüssen und vor allem im Meerwasser, ja sogar in der Atmosphäre (Barral), wenn auch nur in geringer Menge, vorkommt. In der That könnte auf einem Boden, der frei von Phosphorverbindungen wäre, keine Pflanze gedeihen. Der Phosphor gehört daher in dieser Beziehung in die Reihe der Stoffe, welche zum Aufbaue des Pflanzen- und Thierkörpers unentbehrlich sind, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel, Eisen, Calcium u. a. m.

Betrachten wir nun, soweit es der vorliegende Zweck erlaubt, die Eigenschaften des Phosphors etwas näher.

Der bis zum Jahre 1848 allein bekannte und ausschliesslich im Handel vorkommende Phosphor, den man auch jetzt noch den „gewöhnlichen“ nennt, ist ein gelblicher, durchscheinender, frisch bereitet

und vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, wasserheller, bei niedriger Temperatur spröder Körper, der schon bei 15° C. die Consistenz des Wachses annimmt. Ungeachtet dieser wachsartigen Beschaffenheit besitzt er dennoch eine vollkommen krystallinische Textur, was man leicht erkennt, wenn man denselben einige Zeit der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, die ihn schwach angreift, aussetzt, wo dann die Oberfläche bald moirirt erscheint. Die einzelnen Krystalle, die man aus Lösungsmitteln erhält, sind deutliche Oktaëder, ganz von dem Aussehen des gewöhnlichen Phosphors, so dass man denselben füglich den oktaëdrischen nennen sollte [1]).

In Berührung mit der feuchten Atmosphäre leuchtet der Phosphor im Dunkeln, in Folge einer sehr langsamen Oxydation unter Bildung von phosphoriger Säure, die zuletzt in Phosphorsäure übergeht; hierbei wird ein kleiner Theil des ungebundenen Sauerstoffes in die unter dem Namen Ozon bekannte Modification desselben übergeführt.

Die hierbei sich verbreitenden Phosphordämpfe wirken eingeathmet sehr giftig, indem sie jene Krankheit, die Phosphornekrose, erzeugen, welche mit der Auflockerung der Kieferknochen beginnt und mit der gänzlichen Zerstörung derselben endigt, und der schlecht genährte, oder scrofulöse Individuen besonders rasch erliegen. In den Magen gebracht, wirkt der Phosphor ebenfalls als starkes Gift.

Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Phosphor in jene Gruppe der Grundstoffe, in welche der Stickstoff, das Arsen, das Antimon, und vielleicht noch eines oder das andere der übrigen Elemente eingereiht werden muss.

Unter Wasser aufbewahrt, überzieht sich der gewöhnliche Phosphor bei Einwirkung des Tageslichtes mit einer weissen Kruste, die sich nach und nach ablöst. Man war über die Natur dieses Körpers längere Zeit im Zweifel. Nachdem aber E. Baudrimont [2]) gezeigt hat, dass diese Kruste sich nur bei Zutritt von Sauerstoff bildet, und alle Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors besitzt, so unterliegt es kaum mehr einem Zweifel, dass dieselbe nichts ist als gewöhnlicher Phosphor, der, begünstigt durch die Gegenwart des Wassers, von den, vom Sauerstoff angefressenen Phosphorstangen theilweise abbröckelt.

Endlich sei hier auch noch der schon lange bekannte, sogenannte schwarze Phosphor erwähnt, welcher nach Thénard beim raschen Abkühlen von vorher oft destillirtem Phosphor erhalten wird, eine Operation, welche jedoch, beiläufig bemerkt, dem Berichterstatter niemals gelungen ist. Nach Blondlot [3]) kann der Phosphor aber auch beim

[1]) Mitscherlich beobachtete den Phosphor in Dodekaëdern krystallisirt.
[2]) Baudrimont, Compt. rend. LXI, 857, 1866; Zeitschr. f. Chem. N. F. II, 31, 1866. [3]) Blondlot, Compt rend. LX, 830; Gmelin, Hdb. d. Ch. von Kraut, I, Abth. 2, 103.

langsamen Abkühlen schwarz werden, nur muss er vollkommen rein und wasserhell sein. Die schwarze Farbe soll durch einen dem gewöhnlichen Phosphor in sehr geringer Menge beigemengten schwarzen Körper bedingt werden, der beim Auflösen in Kohlensulfid zurückbleibt, und bei der Destillation zuerst mit übergeht, so dass die letzten Tropfen farblos sind. Der schwarze Phosphor ist etwas weicher als der gewöhnliche, unterscheidet sich aber sonst nur wenig von diesem. Die Natur des schwarzen, dem gewöhnlichen Phosphor beigemengten Körpers, dessen Bildung durch die Einwirkung von Quecksilber begünstigt werden soll, ohne dass dieses in demselben sich findet, ist zur Zeit noch unbekannt, daher es sich nicht entscheiden lässt, ob man es, wie Blondlot meint, mit einer eigenthümlichen Modification oder nur mit einer Verunreinigung des Phosphors zu thun hat.

Seit dem Jahre 1848 kommt im Handel unter dem Namen rother, oder besser, amorpher Phosphor [1]) eine allotrope Modification des oktaëdrischen Phosphors vor, die sich in ihren wesentlichen Eigenschaften so sehr von diesem unterscheidet, wie dies selbst bei den allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs, dem Russ, Graphit und Diamant, kaum in höherem Grade der Fall ist [2]).

In compacten Stücken erscheint der amorphe Phosphor als ein undurchsichtiger, röthlich brauner, an den Bruchflächen fast eisenschwarzer Körper von unvollkommenem Metallglanz, gewissen Eisenglasköpfen sehr ähnlich. Er ist spröde, leicht zerbrechbar, besitzt vollkommen muscheligen Bruch mit scharfen Rändern. Die Dichte desselben beträgt 2·106, die Härte liegt zwischen der des Kalkspathes

---

[1]) Da er niemals rein roth ist und überhaupt nach Umständen eine verschiedene Farbe zeigt.

[2]) In dem durch die Generaldirection der Wiener Weltausstellung herausgegebenen officiellen Berichte über die III. Gruppe, Section 5, findet sich Seite 3 eine Stelle, in welcher es heisst: . . . „kurz nachdem in Schrötter's Laboratorium die nicht giftige und schwer entzündliche, rothe Modification des Phosphors entdeckt worden war“ u. s. w. Diese Stelle muss, wenn sie der Wahrheit entsprechen soll, lauten: . . . . „kurz nachdem von Schrötter die nicht giftige Modification des Phosphors entdeckt worden war“ u. s. w. Ich sehe mich daher nach 27 Jahren wieder einmal veranlasst zu erklären, dass Niemand, der zu jener Zeit in meinem Laboratorium gearbeitet hat, einen Anspruch auch nur auf eine nennenswerthe Betheiligung an dieser Entdeckung hat. Die erste hierauf bezügliche Thatsache habe ich bereits im Jahre 1845 beobachtet, worüber sich Mittheilungen in den Sitzungsberichten der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. I, S. 25, und in den Denkschriften Bd. 1, S. 1, und Bd. 2, S. 127; ferner in Bd. 1 der Sitzungsberichte S. 48, Bd. 4, S. 59 und S. 156 finden. Das anderweitige Material über diesen Gegenstand ist mit historischer Treue in dem Berichte zusammengestellt, welchen A. W. Hofmann über Classe II, Sect. A. in den *Reports by the Juries* etc. der internationalen Ausstellung in London im Jahre 1862 erstattet hat. (Siehe den Art. „Phosphorus“ auf S. 93.) (A. v. S.)

und der des Flussspathes. Die Farbe des Pulvers, also auch des Striches, ist röthlich braun und gleicht vollkommen der des geglühten Eisenoxydes, des sogenannten Colcothars.

Der amorphe Phosphor ist geschmack- und geruchlos, in allen Flüssigkeiten, die den gewöhnlichen Phosphor lösen, gänzlich unlöslich, daher auch nicht giftig. In bedeutender Menge in den Magen gebracht, wird derselbe unverändert abgeschieden, er widersteht also dem mächtigen Oxydationsprocesse im Thierkörper.

Durch Reibung ist er schlechterdings nicht entzündbar, daher beim Transport ganz ungefährlich. Da aber die Stücke meistens etwas gewöhnlichen Phosphor in kleinen Partien eingeschlossen enthalten, so müssen sie unter Wasser versendet werden, indem sie sich beim Zerbrechen oder Abreiben zuweilen entzünden; jedoch auch dann brennen sie nur langsam. In Pulverform geschieht der Transport ohne alle Gefahr in Blechbüchsen.

Der im Handel in Pulverform vorkommende amorphe Phosphor enthält ebenfalls geringe Mengen (nach Fresenius etwa 0·6 p. C. und weniger) gewöhnlichen Phosphors beigemengt, er oxydirt sich daher langsam an der Luft und reagirt dann sauer. Es ist aber auch behauptet worden, es sei überhaupt eine Eigenschaft des amorphen Phosphors, sich langsam an der Luft zu oxydiren, selbst wenn er keinen gewöhnlichen Phosphor beigemengt enthält. Dies ist jedoch ohne Zweifel irrig, indem der Berichterstatter reinen, amorphen Phosphor durch Jahre auf Papier vertheilt, an freier Luft liegen hatte, ohne dass eine Spur von saurer Reaction daran zu beobachten gewesen wäre. Es wäre jedoch immerhin möglich, dass es bisher noch nicht ermittelte Einflüsse giebt, unter welchen amorpher Phosphor, auch wenn er keinen gewöhnlichen beigemengt enthält, an der Luft sauer wird; keineswegs gehört aber dieses Verhalten, obgleich es so häufig eintritt, zu den normalen Eigenschaften dieser Modification des Phosphors.

Ausser gewöhnlichem Phosphor und phosphoriger Säure enthält der amorphe Phosphor des Handels auch noch mit Einschluss des Wassers ungefähr 4·622 p. C. andere Verunreinigungen, unter welchen sich stets auch Graphit befindet, der von den eisernen Gefässen stammt, in welchen die Bereitung geschieht.

Zur Entzündung bedarf der amorphe Phosphor einer Temperatur von mindestens 240°; Salpetersäure löst ihn seiner grossen Vertheilung wegen weit leichter als den gewöhnlichen, weil letzterer, als geschmolzene Masse, der Säure nur wenige Angriffspunkte bietet. Chlor, das sich mit dem gewöhnlichen Phosphor unter Feuererscheinung verbindet, wirkt auf den amorphen Phosphor nicht ein. Erst beim Erwärmen findet eine Action statt, wo er dann, jedoch nur bei einem raschen Chlorstrom, mit gelber, leuchtender Flamme darin brennt.

Ausgestellt war amorpher Phosphor nur in der additionellen Abtheilung als Illustration der in Oesterreich gemachten Erfindungen.

Die Producte der Einwirkung verschiedener Körper auf die beiden Modificationen des Phosphors sind genau dieselben, was nicht bei allen Grundstoffen, an welchen solche beobachtet worden, wie z. B. beim Kohlenstoff, der Fall ist, wie aus den schönen Untersuchungen von Brodie, Berthelot und Stingl hervorgeht.

Der Uebergang des gewöhnlichen Phosphors in den amorphen tritt ein, wenn jener der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt oder längere Zeit bei einer Temperatur von 240 bis 250° erhalten wird. Auch schon bei 215° erfolgt die Umwandlung, aber langsam. Bei 260° beginnt derselbe wieder in den gewöhnlichen Phosphor überzugehen, dessen Siedepunkt unter mittlerem Luftdruck bei 290° liegt. Bei diesem Körper lässt sich daher der Uebergang der einen Modification in die andere so leicht zeigen, wie bei keinem anderen; man bedarf hierzu nur einer mit Quecksilber abgesperrten Glasröhre, in deren horizontal gehaltenen Theil mehrere Kugeln geblasen sind. Der in die erste Kugel am Ende der Röhre gebrachte gewöhnliche Phosphor entzündet sich beim Erwärmen und verzehrt so allen in der Röhre enthaltenen Sauerstoff. Der übrig gebliebene Theil des Phosphors wird in die zweite Kugel getrieben, dort durch vorsichtiges Erwärmen umgewandelt und kann nun in die dritte Kugel wieder als gewöhnlicher Phosphor überdestillirt werden.

Im Jahre 1865 beschrieb W. Hittorf [1] in einer sehr schätzbaren, unsere Kenntniss des Phosphors wesentlich erweiternden Abhandlung, einen Körper, den er erhielt, indem er amorphen Phosphor mit Blei in einer evacuirten Glasröhre der Glühhitze aussetzte, wobei sich an der Oberfläche des Bleies nach dem Erkalten metallglänzende, schwarze Krystallblättchen fanden, die nach Hittorf aus Phosphor in einer neuen allotropen Modification bestehen, welche er als die „metallische krystallisirte" bezeichnet. Näher auf die interessanten Beobachtungen Hittorf's einzugehen, ist hier nicht der Ort, besonders erwähnt muss jedoch die von demselben beobachtete Thatsache werden, dass der gewöhnliche Phosphor bei Temperaturen über 300° C., also unter bedeutend hohem Drucke in geschlossenen Gefässen, schon in wenigen Minuten in den amorphen Zustand übergeht. Da bei diesem Uebergang noch überdies eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur eintritt, so wird bei dieser Operation ein sehr starker Druck auf die Wände des Gefässes stattfinden. Hittorf ist jedoch der Ansicht, dass den Fabrikanten, welche sich mit der Darstellung von amorphem Phosphor befassen, die so erzielte bedeutende Abkürzung des Verfahrens willkommen sein dürfte. Es ist indess die Frage, ob nicht bei solcher Behandlung

[1] Hittorf, Pogg. Ann. CXXVI, 193.

grösserer Massen Schwierigkeiten, ja selbst Gefahren eintreten, welche die Ersparniss an Zeit weit aufwiegen, während bei dem jetzt üblichen Verfahren, wo die Umwandlung in offenen, eisernen Gefässen geschieht, in welche die Luft nur geringen Zutritt hat, der Process wohl länger dauert, aber ohne allen Anstand von statten geht (s. d. Bereitung d. am. Phosphors w. u.).

Gewinnung des Phosphors. Die Hauptmasse des Phosphors wird wohl noch immer auf dem schon von Nicolas und Pelletier angegebenen Wege gewonnen, indem aus der Knochenerde, deren Zusammensetzung der Formel $Ca_3(PO_4)_2$ entspricht, durch Behandlung mit Schwefelsäure das primäre Phosphat $CaH_4(PO_4)_2$ dargestellt, dieses durch Erhitzen in Calciummetaphosphat $[Ca(PO_3)_2]$ umgewandelt und dann mit Kohle gemengt bei starker Rothglühhitze destillirt wird [1]. Jedenfalls ist hierbei die Anwendung thönerner Röhren zweckmässiger, als die der bisher üblichen Retorten, und es muss auch dafür gesorgt werden, die Gase ganz frei entweichen zu lassen, so dass sie keinen Druck zu überwinden haben. Dass dies überhaupt in allen Fällen, wo es sich darum handelt, Dämpfe aufzufangen und zu condensiren, die aus glühenden thönernen Apparaten entweichen, von grösster Wichtigkeit ist, erhellt z. B. daraus, dass man keine Spur von Kohlensulfid gewinnt, wenn bei Anwendung von Apparaten aus Thon der Dampf desselben einen auch nur ganz geringen Druck zu überwinden hat.

Die Reinigung des rohen Phosphors von mechanisch beigemengten Körpern wie Kohle, amorphem Phosphor u. dergl. geschieht am besten, indem man ihn mittelst einer warm gehaltenen Real'schen Presse bei geringer Druckhöhe durch Leder presst.

Der Rückstand der Phosphorbereitung (regenerirtes tertiäres Calciumphosphat) ist ein vorzügliches Klärungsmittel, namentlich für Glycerin, und ist als solches sehr gesucht.

Die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in den amorphen geschieht in eisernen Kesseln, die während der Erhitzung bis zu 240° C. offen bleiben, jedoch so, dass die Luft nur durch ein enges nicht zu kurzes Rohr sparsamen Zutritt hat. Hierdurch wird die Gefahr jeder Explosion vermieden und es verbrennt doch nur sehr wenig Phosphor, da der Luftwechsel im Kessel sehr langsam vor sich geht, der Phosphor aber so rasch allen Sauerstoff consumirt, dass die Luft im Kessel bald keine Spur mehr davon enthält. Der so bereitete, immer noch mit etwas gewöhnlichem gemengte amorphe Phosphor wird unter Wasser zerrieben, durch Kochen mit Natronlauge vom gewöhnlichen Phosphor befreit, gewaschen und getrocknet.

Zur Gewinnung des Phosphors dient, wie schon oben erwähnt,

[1]) Mehr hierüber findet man im Artikel „Phosphorus", von A. W. Hofmann, in dem bereits citirten Berichte der Jury über die Londoner Ausstellung im Jahre 1862.

immer noch hauptsächlich die Knochenerde, es wird jedoch angegeben, dass in neuester Zeit in England auch die natürlichen Phosphorite hierzu benutzt werden, wozu es bei dem stets steigenden Bedarf an Phosphor und den übrigen Verwendungen der Knochen wohl auch kommen muss. Schon jetzt ist man genöthigt, dieses kostbare, so vielfach nützliche Material, das ganz eigentlich dazu bestimmt ist, den Kreislauf der Materie ungestört zu erhalten, von sehr entfernten Gegenden herbeizuschaffen, was den Preis desselben bedeutend erhöht.

Es ist daher sehr zu bedauern, dass ein grosser Theil der Knochen, theils aus Indolenz, theils aus Unkenntniss, ein anderer eines eingewurzelten religiösen Vorurtheiles wegen, diesem grossen Zwecke nicht erhalten bleibt. An passenden Anregungen und Vorschlägen, diesen Uebelständen abzuhelfen, fehlt es nicht, und bezüglich des letzteren Punktes waren auch auf der Ausstellung solche zu finden. So hat Cav. Lodovico Brunetti, Professor der pathologischen Anatomie in Padua, einen Apparat zur Verbrennung von Leichen nebst dem Verbrennungsrückstande einer Leiche, die 45 Kg wog (sub Nr. 4149), zur Ansicht gebracht. Das Gewicht des fast ganz weissen Rückstandes betrug 1077 g, die Verbrennung dauerte 3½ Stunden und die Kosten beliefen sich nur auf 1·2 Gulden österr. W. [1]).

Die Menge der bei der Verbrennung der Knochen zurückbleibenden Knochenerde ist je nach der Verschiedeenheit der Körpertheile, denen die Knochen angehören und nach dem Alter wechselnd, beträgt aber im Mittel 59 p. C. Sie enthält der Hauptmasse nach an:

Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$	85·7
Magnesiumphosphat	1·7
Calciumcarbonat	9·1
Fluorcalcium	3·0
	99·5

Da man aber aus 100 Kg Knochen nur höchstens 8 Kg Phosphor erhält, also mehr als ²/₃ des gesammten, in den Knochen enthaltenen Phosphors in den Rückständen bleibt, so ist ersichtlich, dass für die Erzeugung des erforderlichen Quantums von Phosphor eine sehr beträchtliche Menge von Knochen erforderlich ist, wie folgende Zahlen zeigen. R. Wagner giebt nämlich in seinem schätzbaren Jahresberichte (XI, 267) an, dass im Jahre 1864 auf 1865

[1]) Siehe Brunetti's Buch „Cremazione dei Cadaveri" mit zwei Tafeln; ferner Dr. J. P. Trusen: „Die Leichenverbrennung als die geeignetste Art der Todtenbestattung", Breslau 1855, endlich einen vorzüglichen Artikel von Sir Henry Thompson in der „Contemporary Review" (Januarheft 1874), in welchem der Gegenstand vom sanitären und wirthschaftlichen Standpunkte beleuchtet wird. (S. „N. fr. Presse" Fllt. 1874, Nro. 40.) Den Bemühungen des vor Kurzem ins Leben getretenen Leichenverbrennungsvereins in Hamburg ist daher der beste Erfolg zu wünschen.

in Frankreich und Italien ..	100 000 Kg
im Zollverein und Oesterreich	90 000 „
in England	75 000 „
also zusammen ...	265 000 Kg

Phosphor erzeugt wurden, wozu somit 3 312 500 Kg Knochen erforderlich waren. Diese Zahlen sind aber gegenwärtig viel zu niedrig, wie sich aus den weiter unten über die Production Frankreichs an Zündwaaren angegebenen Daten herausstellt.

Aus allem diesem geht hervor, dass bei der üblichen Phosphorgewinnung ein werthvolles Material verschwenderisch benutzt wird. Die Bemühungen der Chemiker, dasselbe besser auszunutzen, dauern daher fort. Einerseits hat man die Fabrikation der Knochenkohle (Beinschwarz, Spodium), die für die Zuckergewinnung und noch so viele andere Industriezweige von so grosser Wichtigkeit ist, wesentlich verbessert, indem man die vorher entfetteten Knochen nicht mehr in eisernen Töpfen, sondern in horizontal liegenden Röhren, ganz wie die Kohle bei der Gaserzeugung, erhitzt [1]) und dabei die Nebenproducte, wie das kohlensaure Ammoniak, dessen Verbrauch mit jedem Tage steigt, nebst dem Thiertheer und dem Leuchtgas, das von sehr guter Qualität ist, gewinnt. Der Thiertheer ist zwar wohl auch jetzt noch den Fabrikanten lästig, da es an einer genügenden Verwendung desselben fehlt und man daher genöthigt ist, ihn selbst wieder zu verbrennen, was immer noch nicht ganz leicht von Statten geht. Die Zeit ist aber gewiss nicht mehr fern, wo auch dieses so lange werthlose, an basischen Stickstoffverbindungen so reiche Product eine ausgiebige Verwerthung finden wird.

Wo die Verhältnisse es erlauben, wird die bereits zum Klären etc. benutzte Knochenkohle eingeäschert und die Knochenasche weiter verwendet, oder man behandelt die frischen Knochen mit Salzsäure, um die Phosphate auszuziehen und den zurückbleibenden Knorpel zur Leimbereitung zu benutzen. H. Fleck gründete hierauf ein sehr rationelles Verfahren [2]) das bereits A. W. Hofmann in seinem Berichte besprochen hat, das aber, wie es scheint, noch nicht allgemein eingeführt worden ist, obwohl die Einwendungen, welche wegen Mangels geeigneter Gefässe zum Abdampfen der Laugen dagegen erhoben wurden, nicht unüberwindlich sein dürften.

Das gleiche Schicksal theilt auch der sinnreiche Vorschlag von Motrand, nämlich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein inniges

[1]) Siehe hierüber in Wagn. Jahresber. 1867, 199, oder auch in Dingl. pol. J. CLXXXIV, 513, G. Lunge, Beschreibung des in England eingeführten Verfahrens der Knochendestillation. [2]) Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation von Hugo Fleck, Leipzig 1855; mit einem Vorworte von Stein, s. Wagn. Jahresber. 1855, 66.

Gemenge von gleichen Theilen Knochenasche und Holzkohle, Phosphor zu gewinnen, dessen ebenfalls schon A. W. Hofmann (l. c.) erwähnt. Statt der Knochenasche könnte jedenfalls ein in der Natur vorkommendes Phosphat oder auch ein solches dienen, das aus der bei der Behandlung der Knochen mittelst Salzsäure erhaltenen Lösung durch Kalk gefällt wird. Das hierbei gebildete Chlorcalcium liesse sich anstandslos wieder zur Bereitung von Salzsäure verwenden, so dass man zuletzt Gyps mit geringem Gehalt an Phosphaten bekäme, der ganz gut als Düngmaterial zu verwerthen wäre.

In neuerer Zeit soll auch das von Wöhler schon vor Jahren in Vorschlag gebrachte Verfahren, den phosphorsauren Kalk mit Kieselsäure und Kohle zu zerlegen, im Grossen in der Fabrik von Coignet in Lyon in Anwendung gekommen sein, nachdem dasselbe von Aubertin und Bobliquet aufs Neue entdeckt worden war [1]). Man kann nicht umhin, sich hierbei zu erinnern, dass Brand den Phosphor zuerst darstellte, indem er zur Trockenheit abgedampften Harn mit Sand destillirte!

C. Brisson hat das Verfahren von Wöhler dahin abgeändert, dass er dem obigen Gemenge Soda zusetzt und die Masse in einem Schachtofen schmilzt. Die Operation muss so geleitet werden, dass der in Freiheit gesetzte Phosphor nicht mit Luft in Berührung kommt, was zu erreichen eben nicht ganz leicht sein dürfte [2]).

In England soll der „Sombrerit", der sich auf den Antillen, namentlich auf der Insel Sombrero, in grosser Menge findet, zur Gewinnung des Phosphors verwendet werden. Derselbe besteht aus 49·6 Phosphorsäure, 42·7 Kalk, 6·5 Thonerde und 1·1 Wasser [3]).

Auch wird daselbst ein Mineral verarbeitet, welches aus Westindien stammt und unter dem Namen „Rondondophosphat" eingeführt wird. Die Hauptbestandtheile des Minerals sind Thonerde und Phosphorsäure nebst etwas Eisen. Spence schliesst dasselbe durch Kochen mit Schwefelsäure auf, nachdem es vorher geglüht und fein gepocht wurde. Durch Einleiten von Ammoniak aus Gaswassern wird ein Ammoniakalaun gebildet, den man durch Krystallisation von der Mutterlauge leicht trennt, die dann hauptsächlich phosphorsaures Ammoniak enthält, das zur Bereitung von künstlichem Dünger dient.

Gerland extrahirt die entfetteten Knochen mit schwefliger Säure und erwärmt die Lösung, wobei die Phosphate unter Abscheidung der Säure, die wieder verwendet werden kann, gefällt werden [4]). Dieses

---

1) Monit. scientif. 1869, 173. 2) Wagn. Jahresber. 1869, 223. 3) Wagn. Jahresber. 1862, 247. Man hat es auch versucht, dem Kalkphosphat ein Eisenphosphat zur Gewinnung des Phosphors zu substituiren; über den Erfolg ist jedoch nichts Näheres bekannt geworden. Es ist auch nicht wahrscheinlich, dass auf diesem Wege ein günstiges Resultat erreicht werden kann (s. Minary u. Soudry in Wagn. Jahresber. für 1865, 775). 4) Bull. Soc. Chim. II, 1864.

Verfahren wird, wie es scheint, in Frankreich ausgeführt, da mehrere Fabrikanten darauf Patente genommen haben [1]).

Der Gesammtbedarf an Phosphor wird gegenwärtig, so weit der Berichterstatter hierüber unterrichtet ist, nur von zwei Fabriken geliefert, nämlich von der Firma Albright und Wilson in Oldbury bei Birmingham und von Coignet & Sohn in Lyon. O. Pauli, der früher die Fabriken des Herrn Schattenmann in Buxweiler bei Strassburg leitete, hat zuerst dort und später in seiner eigenen Fabrik in Karlsruhe Phosphor von vorzüglicher Qualität erzeugt, wo er auch das sinnreiche Seubert'sche Verfahren, den Phosphor in Stangen zu ziehen, anwandte. Nach neueren Mittheilungen ist jetzt diese Fabrikation dort aufgegeben worden und auch sonst soll gegenwärtig in Deutschland kein Phosphor erzeugt werden, was offenbar nur in den Preisverhältnissen der Rohmaterialien seinen Grund haben kann.

In Oesterreich wird gegenwärtig ebenfalls kein Phosphor mehr gewonnen. Ploy hatte früher in Obernberg in Oberösterreich, seit 1849 in Manning ebendaselbst, eine Phosphorfabrik eingerichtet, die Erzeugung aber, die sich auf 250 Ctr. pro Jahr belief, im Jahre 1865 eingestellt. Eine zweite Fabrik wurde zu Wranowitz im Pilsener Kreise in Böhmen im Jahre 1853 von Baron Riese-Stallburg errichtet, in welcher jährlich etwa 180 Ctr. Phosphor producirt wurden. Aber auch dieses Etablissement ist im Jahre 1865 ausser Betrieb gesetzt worden.

Leider hat auch die Firma Joh. Dav. Stark, welche im Jahre 1847 die Phosphorfabrikation im grossen Maassstabe auf dem Werke zu Kasnau in Böhmen einführte, dieselbe im Jahre 1868 eingestellt. Als Grund wird in der bei Gelegenheit der Ausstellung vertheilten Schrift „Die Firma J. D. Stark und ihre Berg-Mineral-Werke etc.", zusammengestellt von A. Prochaska, Director der Werke in Kasnau, der hohe Preis der Knochen angegeben, der durch den grossen Aufschwung der Zuckerfabrikation in Oesterreich, namentlich in Böhmen, und durch deren Verbrauch für die Landwirthschaft theils als Knochenmehl, theils zur Erzeugung von künstlichem Dünger, bedingt wurde. Eine weitere Ursache, dass die Fabrik nicht leicht mit England im Preise des Phosphors concurriren konnte, möchte vielleicht auch darin gelegen haben, dass sie aus 25 bis 26 Ctr. Knochen nur 1 Ctr. Phosphor, d. i. 4 p.C., ausbrachte, während man, wie angegeben wird, in England 8 p.C. davon gewinnt. Der Grund dieses Verlustes lag vielleicht nur in dem Umstande, dass die Gase beim Austritt aus der Retorte einen wenn auch nur geringen Druck zu überwinden hatten, der aber genügte, das Entweichen des Phosphordampfes durch die jedenfalls poröse Retortenwand zu erleichtern (s. o.). Bei den riesigen Mitteln, welche der berühmten Firma J. D. Stark zu Gebote stehen, ist es sehr zu be-

[1]) Zeitschr. f. Ch. 1870; Journ. f. prakt. Ch. IV, 67, 1870.

dauern, dass dieselbe diesen Industriezweig aufgegeben hat, zumal das Maximum der Erzeugung bereits 817½ Ctr. (im Jahre 1863) und sonst im Durchschnitt 400 Ctr. betrug. Bei der besseren Ausnützung der Knochen, wie sie gegenwärtig möglich ist, und bei zeitgemässer Verbesserung in der Darstellung müsste eine Fabrik, die über wohlfeile Rohmaterialien (Schwefelsäure, feuerfesten Thon und Kohlen) verfügt, jedenfalls Phosphor mit Vortheil produciren können.

Die Verwendungen des Phosphors sind so überaus mannichfach, dass es kaum möglich ist, dieselben hier alle aufzuzählen. Als solcher wird er in der bei Weitem grössten Menge zur Anfertigung von Zündwaaren gebraucht. Es ist aber schwer, von dem Umfange dieser Verwerthung eine richtige Vorstellung zu gewinnen. Legt man die französischen von der Compagnie générale des allumettes chimiques der Jury gemachten Angaben, nach welchen in Frankreich 360 Tonnen Phosphor verbraucht werden, zu Grunde, und nimmt man an, dass im übrigen Europa nur die doppelte Menge zu demselben Zwecke verarbeitet wird, so ergiebt sich, dass für die Erzeugung der Zündhölzchen das bedeutende Quantum von 1080 Tonnen, d. i. 1 080 000 Kg Phosphor, nothwendig ist. Diese Rechnung kann aber nur als eine annähernde betrachtet werden. Auch gelingt es nicht, dieselbe durch die Menge der jährlich erzeugten Zündhölzchen oder der für dieselben nöthigen Zündmasse zu controliren, da man weder über den ersten, noch viel weniger über den zweiten dieser Factoren unterrichtet ist. Hinsichtlich des letzteren zumal, nämlich der Menge der erforderlichen Zündmasse schwanken die Angaben zwischen weiten Grenzen, ist ja doch auch ihre Zusammensetzung eine äusserst wechselnde, insofern der Phosphorgehalt derselben von 6 bis zu 40 p. C. steigen kann. So genügen nach einer Mittheilung von Hrn. Hochstätter in Langen 15 g Zündmasse mit einem Gehalt von 7 p. C. Phosphor für 1000 Hölzchen, während nach Hrn. Pollak von einer Masse von nahezu gleichem Phosphorgehalt 31 g hierzu nothwendig sind. Bei der verschiedenen Beschaffenheit der Hölzchen und der ungleichen Grösse der Köpfchen erscheint übrigens diese Abweichung begreiflich. Da zu dem oben berechneten Quantum von 1080 Tonnen gewöhnlichen Phosphors noch der amorphe, welcher gegenwärtig zu den schwedischen Sicherheitszündern in nicht unbeträchtlicher Menge verbraucht wird, sowie auch noch der zu anderen Zwecken dienende hinzuzufügen ist, so dürfte sich die gesammte jährlich erforderliche Phosphormenge auf 1200 Tonnen erheben, zu deren Erzeugung 15 000 Tonnen Knochen erforderlich sind, wenn, wie angegeben wird, 8 p. C. Phosphor aus den Knochen gewonnen wird.

Von allen Anwendungen des Phosphors ist diejenige zur Herstellung von Zündwaaren bei Weitem die wichtigste und es wird sich daher empfehlen, zunächst einen Blick auf die

Zündwaarenindustrie zu werfen. Nach weiter unten zu gebenden Daten haben nicht weniger als 40 Firmen Zündhölzchen ausgestellt, aber nicht eine derselben hat ein eigentliches Novum gebracht. Die Bemühungen der Fabrikanten sind fast ausschliesslich auf die Herstellung eines gefälligen Aeusseren und auf die Steigerung der Production, sowie auf die Herabminderung des Preises gerichtet gewesen. Noch immer sind es Zündhölzchen mit gewöhnlichem Phosphor, welche in erster Linie erzeugt werden. Diesen zunächst, obwohl in grossem Abstande, steht die Menge derjenigen, welche einer besonders präparirten Reibfläche mit amorphem Phosphor zur Entzündung bedürfen.

Zündhölzchen, welche den amorphen Phosphor in der Brandmasse des Kopfes enthalten, die sich daher an beliebigen Reibflächen entzünden, waren nur von einer einzigen Firma, nämlich von H. Hochstätter in Langen bei Frankfurt a./M. (Deutsches Reich), eingesendet worden.

Schon die Londoner Ausstellung im Jahre 1851 hatte Zündhölzchen dieser Art gebracht; sie fanden aber keinen Anklang, weil sie zu schwer entzündlich waren und beim Abbrennen, das nicht selten von einer kleinen Explosion begleitet war, Funken sprühten. Vollkommener waren die Hölzchen dieser Gattung, welche die Wiener Firma Forster & Wawra 1867 in Paris ausgestellt hatte, sie litten gleichwohl noch an denselben Mängeln, obwohl in geringerem Grade[1]).

Hrn. Hochstätter ist es endlich gelungen, die Aufgabe vollkommen zu lösen, für welche der Berichterstatter schon vor 26 Jahren eingetreten ist, wie sich zumal aus dem Bericht über Zündwaaren auf

[1]) Die Firma B. Forster & F. Wawra hat im Jahre 1871 ihren Namen geändert, sie heisst jetzt F. Wawra & A. Kempny. Es ist zu bedauern, dass diese Fabrik, eine der ältesten in Oesterreich und unmittelbar aus der von Th. Preshel hervorgegangen, nicht ausgestellt hat. Sie nimmt einen Flächenraum von 2381 qm ein, beschäftigt 160 Personen und erzeugt jährlich an 2500 Mill. Zündhölzchen. Das zur Masse dienende Dextrin wird in der Fabrik erzeugt. Die Schächtelchen und der Zündholzdraht werden aus Böhmen bezogen. Die Fabrik hat leider aufgehört, Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in den Köpfchen zu erzeugen und zwar nur, weil diese Sorte zu geringen Absatz fand. Ohne Zweifel liegt der Grund hiervon darin, dass diese Zündhölzchen eine stärkere Reibung erfordern als die jetzt gebräuchlichen, an welche das Publicum nun einmal gewöhnt ist. Wären die Zündhölzchen mit amorphem Phosphor früher auf dem Markte erschienen als die jetzt üblichen, so würden sie ohne Zweifel, und wenn sie sich auch noch schwerer hätten entzünden lassen, jetzt so vollständig eingebürgert sein, dass es Niemandem einfallen würde, sie gegen die jetzigen zu vertauschen. In der That erfolgt die Entzündung der von der früheren Firma Forster & Wawra erzeugten Zündhölzchen mit amorphem Phosphor nicht ganz so leicht, wie die gewöhnlichen Phosphor enthaltenden; auf einer Tuchfläche z. B. lassen sie sich nicht entzünden.

der Ausstellung in London 1862 ergiebt, auf welchen zu dem Ende verwiesen wird [1]).

Der Berichterstatter hatte schon frühzeitig durch seine Untersuchungen über das merkwürdige Verhalten des amorphen Phosphors gegen Kaliumchlorat und andere sauerstoffreiche Körper festgestellt, dass sich mit dem Phosphor in dieser Modification Gemenge von jedem Grade der Entzündlichkeit darstellen lassen. Unter den Zündhölzchen, die versuchsweise mit solchen Gemengen angefertigt wurden, war immer eine geringe Anzahl, die allen Anforderungen entsprach. So wenig hiermit die technische Aufgabe gelöst war, so hatten diese Versuche gleichwohl die Möglichkeit dieser Lösung bewiesen. Hrn. Hochstätter gebührt das Verdienst, die Bedingungen für die industrielle Herstellung von Zündhölzchen mit amorphem Phosphor aufgefunden zu haben, welche berufen sein dürften, die gewöhnlichen Phosphor enthaltenden, bezüglich der leichten Entzündbarkeit an jeder nur einigermaassen geeigneten Reibfläche auch einem verwöhnten Publicum gegenüber zu ersetzen. In der That lassen die Zündhölzchen des Hrn. Hochstätter nichts mehr zu wünschen übrig. Sie entzünden sich auch an einer Reibfläche von Tuch, brennen ganz ruhig, geräuschlos, ohne zu spritzen, fast ohne Rauch und Geruch ab, und versagen höchst selten, wie der Berichterstatter sich bei längerem Gebrauch derselben überzeugt hat.

Diese Zündhölzchen ziehen absolut keine Feuchtigkeit an, können daher auf Schiffen sowie in allen Zonen gebraucht werden. Was aber noch wichtiger erscheint, ist, dass die Arbeiter bei ihrer Erzeugung keinerlei Art von Gefahr ausgesetzt sind; sie können auch niemals zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Veranlassung geben. Ueberdies sind sie billiger als die gewöhnlichen, denn die Masse für 100 000 Stück dieser Zündhölzchen kostet:

für die mit Schwefel	80 Pfg.,
„ „ ohne „	1 Rmk. 70 Pfg.,
„ „ Wachskerzchen	1 Rmk. 42 Pfg. bis 2 Rmk.,

während angegeben wird, dass in Deutschland die gewöhnliche Zünd-

[1]) Der Raum gestattet nicht, die Geschichte der Zündwaaren hier zu wiederholen, es genügt in dieser Beziehung den Bericht von A. W. Hofmann für 1862, dann den oben citirten des Berichterstatters für 1862, ferner den reichhaltigen Bericht von Dr. C. Holdhaus über die Zündwaaren auf der Ausstellung zu Paris im Jahre 1867 und endlich den Bericht der General-direction über Zündwaaren und Explosivstoffe auf der Wiener Ausstellung 1873 anzuführen. Auch mag endlich hier noch auf den Aufsatz von Thiel hingewiesen werden, welcher zumal die Verdienste von Prof. Friedr. Moldenhauer um die Entwickelung der Zünhhölzchenindustrie in eingehender Weise bespricht. (Wagn. Jahresber. 1866, 747.)

masse für die gleiche Anzahl von Zündhölzchen beziehungsweise 1 Rmk., 2 Rmk. und 2 Rmk. 80 Pfg. kostet.

Die fabrikmässige Erzeugung dieser Gattung von Zündhölzchen bildet ohne Zweifel den grössten Fortschritt, der seit dem Jahre 1862 in diesem Industriezweige gemacht worden ist, und es wirft sich jetzt die Frage auf, in wie weit es ernste Pflicht der Regierungen geworden ist, den zahlreichen und gewichtigen Stimmen Gehör zu schenken, welche seit Jahren, leider vergebens, die Entfernung des gewöhnlichen Phosphors aus der Zündwaarenindustrie befürwortet haben. Halbe Maassregeln, wie die Verbesserung der Ventilation in den Fabriken, das Verbot Leim zur Anfertigung der Masse zu nehmen, weil mit solchen leimversetzten Massen warm gearbeitet werden muss, beseitigen das Uebel oft nur halb, oft gar nicht. Man hat die Gefahr für die Arbeiter dadurch zu vermindern gesucht, dass man den Gehalt der Zündmasse an Phosphor auf ein Minimum herabzudrücken versucht hat. Von wie geringem Erfolge aber diese Bestrebungen bisher gewesen sind, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass auch jetzt noch in einzelnen Fabriken Massen mit einem Phosphorgehalte angewendet werden, der den in Oesterreich üblichen, auch vollkommen ausreichenden, von 6 bis 7 p. C., weit übersteigt.

Dr. Letheby hat vorgeschlagen, Terpentinöl zur Absorption der Phosphordämpfe anzuwenden, und zu dem Ende trägt in der Fabrik von Black & Bell zu Stratford bei London, und seitdem auch in mehreren Fabriken Deutschlands, jeder Arbeiter ein Gefäss mit Terpentinöl auf der Brust. Aber auch dieser Vorschlag hat die schlimmen Folgen der Phosphordämpfe keineswegs beseitigt, weil die Absorption durch die Kleider und die Haut immer noch vorhanden bleibt. Auch ist es noch eine offene Frage, ob die allerdings für den Geruch unmerklich gewordenen, aber gleichwohl immer noch vorhandenen Phosphordämpfe durch die Einwirkung des Terpentinöls wirklich unschädlich geworden sind. Wie oft schaden nicht derlei Palliative in Wirklichkeit mehr als sie nützen! Im besten Glauben haben sich die Betheiligten in Sicherheit wiegen lassen, während die Gefahr unvermindert vorhanden ist [1]).

Wenn Regierungen sich veranlasst finden, in einen technischen Betrieb einzugreifen, so muss dies jedenfalls mit grosser Vorsicht geschehen, weil durch ein unzeitiges Vorgehen einzelne Uebelstände leicht vergrössert statt vermindert werden können. Die Frage scheint aber, da die Methode Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in vollendeter Art zu erzeugen nun gefunden ist, nicht anders zu liegen als die der Beseitigung des giftigen Schweinfurter Grüns, welches die um das phy-

---

1) Sehr eingehend ist dieser Gegenstand in W. Jettel's Schrift „Die Zündwaarenfabrikation in ihrer gegenwärtigen Ausbildung", Braunschweig 1871, bei Friedr. Vieweg u. Sohn, behandelt.

sische Wohl ihrer Bürger besorgten Staatsregierungen durch gesetzliche Bestimmungen zu vermitteln keinen Anstand nahmen, nachdem man in dem neuen Chromgrün einen vollständigen Ersatz gewonnen hatte. Uebrigens dürfte auch der Widerstand der Fabrikanten gegen die Einführung des amorphen an die Stelle des gewöhnlichen Phosphors kein allzu heftiger sein, da eine Fabrik, die mit gewöhnlichem Phosphor arbeitet, an ihren Dispositionen fast gar nichts zu ändern braucht, um sich für amorphen einzurichten.

Auch spricht zu Gunsten des gewöhnlichen Phosphors dem amorphen gegenüber weder die grössere Wohlfeilheit, noch die Güte der damit erzeugten Waare, noch endlich die Leichtigkeit der Fabrikation. Im Gegentheil stellen sich alle diese Factoren zu Gunsten des amorphen Phosphors, ganz abgesehen von der absoluten Unschädlichkeit des letzteren. Für neu einzurichtende Fabriken ist noch der Vortheil vorhanden, dass sie bei Anwendung des amorphen Phosphors weder für kostspielige Ventilationen noch für besonders hohe Arbeitsräume zu sorgen hätten, indem wie bei jeder anderen Fabrikation nur jene Einrichtungen zu treffen wären, die wegen Anhäufung vieler Menschen in einzelnen Räumen im Allgemeinen geboten sind.

Die Compagnie générale des allumettes chimiques, welche durch ein neues französisches Gesetz das Monopol der Zündholzindustrie erhalten hat, wird hoffentlich nicht verfehlen, hierin mit gutem Beispiele voranzugehen, da es gerade ihr, wegen der Concentration der ganzen Fabrikation, ein Leichtes wäre, diesen Fortschritt auch in ihrem eigenen Interesse auszubeuten. Es käme ihr bei diesem Vorgehen überdies noch der Umstand zu statten, dass der ebenso talentvolle als thätige Fabrikant, Hr. Coignet in Lyon, welcher dieser Gesellschaft selbst angehört, amorphen Phosphor in grossem Maasstabe schon längst erzeugt.

Die in ihrer Verbreitung denen mit gewöhnlichem Phosphor am nächsten kommenden Zündhölzchen sind die, von Böttger zuerst angegebenen, mit getrennter Reibfläche, jetzt gewöhnlich Sicherheitszünder genannt. Die Fabrikation dieser Zündwaare hat namentlich in Schweden einen bedeutenden Aufschwung genommen, eine Thatsache, die zwar bereits allgemein anerkannt, aber noch ganz besonders durch die sehr vollständigen Angaben erhärtet wird, welche die schwedischen Fabrikanten den von ihnen ausgestellten Zündobjecten beizugeben so verständig waren. Um wieviel lehrreicher und nützlicher könnten die Ausstellungsberichte sein, wenn die Aussteller anderer Länder ein Gleiches gethan hätten!

Ueber die Zusammensetzung der für diese Waare in Schweden gebrauchten Zündmasse herrscht jedoch immer noch einige Ungewissheit. wahrscheinlich ist sie in den verschiedenen Fabriken nicht ganz dieselbe. Nach Jettel, der eine Analyse der Masse, die von Krivanek im Laboratorium von Prof. Hlasiwetz ausgeführt wurde,

zu Grunde gelegt, und zum Gebrauch des Technikers etwas abgeändert hat, ist dieselbe wie folgt zusammengesetzt:

Glas	$1^1/_4$	Thle.
Leim	1	„
Kaliumbichromat	$^4/_5$	„
Kaliumchlorat	$6^3/_4$	„
Eisenoxyd	$^1/_2$	„
Braunstein	2	„
Schwefel	1	„

Der Schwefelgehalt ist jedoch nach Jettel jedenfalls zu gross angegeben, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass die zur Analyse verwendeten Hölzchen keine echten schwedischen waren; dieselbe kann nach Jettel höchstens die Hälfte der angegebenen betragen.

Die Masse der Reibfläche besteht aus:

Leim	$1^1/_3$	Thle.
Umbrabraun	1	„
Braunstein	$4^1/_3$	„
Spiessglanz	$16^2/_5$	„
Amorphem Phosphor .	10	„

J. G. Gentele hat später ebenfalls die Masse der schwedischen Zündhölzchen untersucht und Resultate erhalten, die von den obigen weit abweichen, was die Vermuthung bezüglich der Unechtheit der von Kriwanek untersuchten Masse bestätigt. Gentele fand folgende Zusammensetzung:

Kaliumchlorat	32	Thle.
Kaliumbichromat . . .	12	„
Mennige	32	„
Schwefelantimon	24	„

Diese Masse entzündete sich auf einer Reibfläche, die auf 8 Thle. amorphen Phosphor 9 Thle. Schwefelantimon enthielt, sehr gut [1]).

Es geht übrigens aus den Versuchen von Gentele hervor, dass geringe Abweichungen in der Zusammensetzung der Masse von keinem grossen Einfluss auf die Qualität der Waare sind, wenn sie nur mit Sorgfalt zubereitet, d. h. wenn die einzelnen Bestandtheile so fein wie möglich gepulvert und auf das Innigste gemengt werden, was ja auch von den Phosphorhölzchen und überhaupt von allen Zündmassen gilt. Ebenso ist die Wahl und Zubereitung des Holzes nicht gleichgiltig.

[1]) Gentele, Dingl. pol. J. CCIX, 369.

Die Bemühungen Zündhölzchen ganz ohne Phosphor herzustellen dauern seit den Arbeiten von Wiederhold[1]), die von bleibendem Werthe und als die Grundlage aller späteren Bemühungen in dieser Richtung zu betrachten sind, ununterbrochen fort, es ist aber nach der Meinung Vieler noch immer nicht gelungen sie so zu verbessern, dass sie denen mit Phosphor gleichgestellt werden können. Sie sind immer noch zu schwer entzündlich, verbreiten einen unangenehmen Geruch und stehen auch im Preise den anderen nicht nach. Die in neuester Zeit von G. Kalliwoda[2]) bereits fabrikmässig erzeugten phosphorfreien Zündhölzchen sollen aber alle diese Mängel gar nicht oder doch nur in weit geringerem Grade besitzen. Diese wichtige Aufgabe wäre somit als gelöst zu betrachten, wenn eine längere Erfahrung die obigen günstigen Angaben bestätigt.

Nach C. Liebig soll man eine gute phosphorfreie Zündmasse nach folgender Vorschrift erhalten:

Schwefelantimon . .	8	Thle.
Kaliumchlorat . . .	16	„
Mennige	10	„
Kaliumbichromat . .	1	„
Nitromannit	8	„
Glas	4	„
Arabisches Gummi .	5	„

Näheres ist über den Werth dieser Masse nicht bekannt, keinesfalls wird sie billig zu stehen kommen, auch dürfte ihre Bereitung nicht gefahrlos sein.

Zu den phosphorfreien Zündmassen gehört wohl auch die von Fleck in Vorschlag gebrachte, welche in Paraffin fein vertheiltes Natrium als zündenden Körper enthält.

So sinnreich die eingeschlagenen Wege sind, um den der Verwendung so ungünstigen Eigenschaften des Natriums entgegen zu wirken, so wird wohl dieser Vorschlag niemals zur Ausführung kommen, zumal man bereits Zündmittel besitzt, die in der That kaum mehr etwas zu wünschen übrig lassen.

Nur bei Sprengladungen unter Wasser könnte vielleicht die Fleck'sche Masse in Betrachtung kommen, aber auch da würde die Selbstzersetzung, welche bei derselben mit der Zeit eintritt, ein Hinderniss für die Anwendung sein. E. Kopp hat bereits auf die Nachtheile dieser Masse aufmerksam gemacht[3]), und Springmühl, der dieselbe näher untersuchte, sowie auch Jettel sprechen diesem Zündpräparate jeden praktischen Werth ab.

---

[1]) Wiederhold, Jahresber. f. Technol. 1861, 622. [2]) Kalliwoda, Deutsche Industrieztg. 1871, 17. [3]) Kopp, Monit. scientif. 1870, 74.

Auf der Ausstellung waren es vorzugsweise Frankreich, Schweden und Oesterreich, welche die Zündhölzchenindustrie repräsentirten.

Frankreich war durch die Compagnie générale des allumettes chimiques[1]) vertreten, welche sich im Monat October 1872 constituirt und das Monopol für die Erzeugung von Zündhölzchen in ganz Frankreich rechtlich erworben hat, wofür sie eine fixe Steuer von 16 000 000 Frcs. an die Regierung zahlt, solange der Verbrauch in Frankreich 40 Milliarden nicht übersteigt; über diesen Verbrauch hinaus ist eine Progressivabgabe von 6 Cent. vom Hundert Zündhölzchen festgesetzt. In Folge dieser Sachlage repräsentirt jetzt diese Gesellschaft allein in Frankreich die Zündhölzchenindustrie. Die früheren Fabrikanten hatten, im Hinblick auf die Expropriation, die sie täglich zu gewärtigen haben, nicht ausgestellt.

Die Wichtigkeit dieses Industriezweiges für Frankreich geht aus folgenden Daten hervor.

Die Anzahl der grösseren und kleineren Fabriken in Frankreich beläuft sich auf nicht weniger als 833. Der Verbrauch im Innern beträgt im Durchschnitte 5 Zündhölzchen täglich für jeden Einwohner, was im Jahre beiläufig 70 Milliarden ausmacht. Die Gesellschaft muss also den enormen täglichen Bedarf von 180 Millionen decken, ohne hierzu die 833 alten Fabriken in Thätigkeit erhalten zu können. Sie hat sich daher entschlossen, diese Production in 12 Fabriken zu concentriren, welche je nach Bedarf der Erzeugung und der Leichtigkeit der Beschaffung des nöthigen Materials im Lande vertheilt werden sollen. Die Gesellschaft ist der Ansicht, dass es ihr möglich sein werde in jeder dieser Fabriken alle jene industriellen und sanitären Verbesserungen einzuführen, welche durch die Wissenschaft als nothwendig bezeichnet werden.

Von den täglich erforderlichen 180 Mill. Zündhölzchen sind zu rechnen 150 Mill. aus Holz und 30 Mill. aus Wachs. Die ersteren erfordern im Jahr 45 000 cbm Holz (Eiche, Pappel, Zitterespe, Tanne, Birke), 1200 bis 1500 Tonnen Schwefel in Stangen und 300 Tonnen Phosphor (1 Tonne = 1000 Kg). Die 30 Mill. Zündhölzchen aus Wachs repräsentiren einen jährlichen Verbrauch von

300 000 Kg gesponnener Baumwolle,
300 000 Kg Stearin,
60 Tonnen Phosphor.

Hierzu wäre noch der Verbrauch der übrigen Stoffe, wie Mennige, Gummi etc., zu rechnen, über welche jedoch der angeführte Bericht keine Angaben enthält.

Mit der Erzeugung der 180 Mill. Zündhölzchen sind in Frankreich

[1]) Die folgenden Daten sind einem Berichte der Compagnie an die Jury entnommen.

über 6000 Arbeiter, sowohl Männer als Weiber, beschäftigt. Die verschiedenartigen, mehr oder weniger zierlichen Schachteln aus Pappe erzeugt die Gesellschaft selbst; sie bedarf davon täglich 3 Millionen, welche einen jährlichen Verbrauch von wenigstens 2500 Tonnen Pappe von verschiedener Qualität erfordern. Ueber die Anzahl der Arbeiter für die Erzeugung dieser Schächtelchen enthält der Bericht keine Angaben, man kann jedoch nach sonst bekannten Daten annehmen, dass hierzu 12 000 Arbeiter beiderlei Geschlechts ausreichen, wozu noch das für die Verpackung und Versendung nothwendige Personal zu rechnen ist, das wohl mindestens die Zahl von 200 Personen erreichen dürfte.

Die obigen Zahlen beziehen sich nur auf den Verbrauch in Frankreich, aber es besteht noch daneben ein bedeutender überseeischer Export aus den französischen Fabriken und selbst eine Ausfuhr in die Länder Europas [1]). Die französischen Marken (Roche, Caussemille, Meiffreu) sind gesucht in La Plata, Buenos Ayres, Japan, Guatimala, Peru etc. Der Export beziffert sich beim Austritt mit 15 Mill. Frcs. jährlich; er bezieht sich ausschliesslich auf Wachszündhölzchen und auf runde Zündhölzchen von Holz. Die Verkehrsziffer der Société générale ist also die folgende:

Einheimischer Verbrauch	65 000 000 Frcs.
Export.	15 000 000 „
	80 000 000 Frcs.

und sie vertheilt sich wie folgt:

Verbrauchssteuer.	35 000 000 Frcs.
Exportsteuer	1 800 000 „
Nachlass für die Verkäufer	13 000 000 „
Erzeugungskosten und Gewinn	30 200 000 „
	80 000 000 Frcs.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass Coignet père et fils innerhalb der Vitrine der Compagnie générale Zündhölzchen mit amorphem Phosphor in der Reibfläche ausgestellt hatten.

In wenigen Ländern hat die Fabrikation von Zündhölzchen ähnliche Dimensionen angenommen und ist noch fortwährend in ähnlicher Weiterentwickelung begriffen wie in Schweden. Die schwedischen Zündhölzchen sind in allen civilisirten Ländern gekannt und so geschätzt, dass man es sogar nicht mehr verschmäht, nachgeahmte Fabrikate als schwedische auszugeben. Die Ausfuhr, welche im Jahre 1865 nur 1 114 677 Kg und 1870 2 896 398 Kg betrug, stieg 1871

[1]) Bei der entschieden untergeordneten Qualität der französischen Waare gegen die in Deutschland, Oesterreich, Schweden etc. erzeugte dürfte der Absatz in die übrigen europäischen Länder wenigstens im Augenblick nur ein geringer sein. (A. v. S.)

auf 4 281 395 Kg und 1872 auf 6 059 601 Kg. Die zu den Zündhölzchen erforderlichen Chemikalien werden aus England eingeführt. Die Fabrik in Jönköping allein erzeugt jährlich Zündhölzchen im Werthe von $1^1/_2$ Mill. Riksdaler (à 1 Rmk. 14 Pf. deutsch. Währ. oder 57·5 Kr. österr. Währ.) und der Productionswerth der übrigen jetzt thätigen 24 Fabriken steigt ungefähr bis zu demselben Betrage. Ausserdem bestehen noch einige Fabriken, welche nur mit der Erzeugung von Zündhölzchendraht (aus Eschenholz) beschäftigt sind.

Die grösste Fabrik befindet sich in Jönköping und ist Eigenthum einer Actiengesellschaft. Es dürfte von Interesse sein, einige Details über den Umfang dieses grossartigen Etablissements hier einzuflechten. Die Fabrik wurde im Jahre 1845 angelegt und wird mit vier Dampfmaschinen von zusammen 76 Pferdekräften betrieben. Im Jahre 1872 waren beschäftigt: 255 Männer, 849 Weiber, 105 Knaben, 141 Mädchen, die beiden letzteren unter 18 Jahren, also zusammen 1350 Personen.

Von den Arbeiterinnen waren 668 in ihren Häusern nur periodisch mit der Anfertigung von Schachteln beschäftigt.

Die Production ist im steten Steigen begriffen und betrug im Jahre 1872: 128 039 754 Stück verschiedener Waaren, die einen Werth von 1 857 249 Riksdaler repräsentirten. Ungefähr $^4/_5$ der ganzen Production wird ausgeführt. Diese Gesellschaft hat eine eigene Schule, ein Lesecabinet, eine Badeanstalt für die Arbeiter und geht eben damit um, Arbeiterwohnungen zu erbauen. Sie beschäftigt allein ebenso viele Arbeiter, als die 24 anderen Fabriken in Schweden zusammengenommen. Die Arbeit geschieht im Accord und wurden im Jahre 1872: 360 514 Rdr. an Arbeitslohn bezahlt.

Ausser durch das colossale Etablissement von Jönköping war die schwedische Zündholzindustrie noch durch eine ganze Reihe grosser Fabriken vertreten, von denen die folgenden hier genannt zu werden verdienen: Gesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Lidköping (durch den Freiherrn C. G. Foek errichtet), J. F. Lindahl zu Kalmar, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Motala, Actiengesellschaft der neuen Zündhölzchenfabrik in Stockholm, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik in Norrköping, Zündhölzchenfabrik zu Westerpik, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik zu Ystad, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik Vulcan zu Tidaholm, Actiengesellschaft der Zündhölzchenfabrik Stockholm, F. Körner & Co. zu Göteborg und endlich E. Holmberg zu Södertelje.

Auch in dem Schwesterreiche Norwegen hat sich die Zündholzindustrie, obwohl viel weniger umfassend, eingebürgert und war auf der Wiener Ausstellung durch eine norwegische Firma, H. Jolsen in Enebak bei Christiania, vertreten.

Zu den Ländern, in denen die Zündholzfabrikation am frühesten ihren Wohnsitz aufgeschlagen und in denen sie sich seitdem zu besonderer Blüthe entfaltet hat, gehört Oesterreich-Ungarn. Die Production dieses Reiches bleibt aber bereits hinter derjenigen Schwedens zurück. Die Ausfuhr an Zündhölzchen, Wachszündern etc. betrug nämlich in den Jahren

1870 . . .	93 369	Zollctr.	(46 684·5 Kg),
1871 . . .	87 370	„	(43 685 „),
1872 . . .	84 872	„	(42 436 „).

Die Einfuhr dagegen betrug im Jahre

1870 . . .	5 285	Zollctr.	(2 642·5 Kg),
1871 . . .	6 807	„	(3 403·5 „),
1872 . . .	6 438	„	(3 219 „).

Die Ermittelung der Ursachen des in diesen Zahlen sich aussprechenden Rückganges der Zündwaarenindustrie in Oesterreich ist eine dringende Aufgabe der betreffenden Kreise.

Es bestehen daselbst gegenwärtig nahe an 43 grössere Fabriken nebst etwa 79 kleineren Betriebsstätten. In Oesterreich allein betrug der gesammte Werth der Production im Jahre 1870 etwa 4 500 000 fl. österr. Währ. (9 Mill. Rmk.), wovon für 2 801 070 fl. (5 602 140 Rmk.) nach der Türkei, Kleinasien, Deutschland, Italien und Russland ausgeführt wurde. Dieser Industriezweig war in der Ausstellung nur durch 14 Firmen vertreten, von welchen 11 der cisleithanischen und 4 der transleithanischen Reichshälfte angehören und in folgender Zusammenstellung verzeichnet sind: Ludwig Achleitner in Salzburg, Bernhard Berg in Krakau, Franz Dydacky in Lemberg, Bernhard Fürth in Schüttenhofen, Goldenkron, Bergreichenstein (Böhmen), C. Gödel & Co. in Bärn (Mähren), Hermann & Gabriel in Wien, G. Kollmann in Stainz bei Graz, Leitner & Grünwald in Pest, Karl Neubaur in Raab, A. M. Pollak in Wien, Prag, Budweis, Christianberg, Pinkafelder Actiengesellschaft, Adalbert Scheinost in Schüttenhofen (Böhmen), Springmann & Rödl in Komorn, Th. Weiss in Raab.

Einige der hier verzeichneten Firmen arbeiten in colossalem Maassstabe, aber das grösste der österreichischen Zündwaarengeschäfte ist ohne Zweifel das von Bernhard Fürth.

Die Fabriken und Betriebsstätten dieser Firma, welche sich um die Begründung und Entwickelung der Zündholzindustrie die allergrössten Verdienste erworben hat, befinden sich sämmtlich in Böhmen. Die erste Fabrik wurde von dem Vater der dermaligen Besitzer im Jahre 1839 in Schüttenhofen, die zweite im Jahre 1842 in Goldenkron auf der Fürstlich Schwarzenberg'schen Domäne Krumau errichtet; die dritte Fabrik, welche erst im Jahre 1872 gegründet wurde, befindet

sich in Bergreichenstein. Ausserdem wurden kleinere Hilfswerkstätten eingerichtet und zwar: für Erzeugung von Holzdraht und Papparbeiten in Bergstadtl und Welhartitz; für Brettsägen in Scherlhof und Neuhurkenthal. Gegenwärtig beziehen zahlreiche in- und ausländische Fabriken Holzdraht, Schachteln und dergleichen aus dem Böhmerwald. In den genannten Fabriken sind 500 männliche und 700 weibliche Arbeiter in den Etablissements, 600 männliche und 1200 weibliche Arbeiter auswärts, also im Ganzen 3000 Personen beschäftigt und es stehen drei Wasserräder mit zusammen 35 Pferdekräften zur Verfügung. Mit diesen Mitteln werden jährlich 30 000 Ctr. Waaren im beiläufigen Werthe von 1 000 000 fl. erzeugt, von der 800 000 fl. auf den Export nach Russland, der Levante, Ostasien und Amerika entfallen, welcher durch eigene Dépôts auf überseeischen Handelsplätzen unterhalten wird. An den im Jahre 1872 im Ganzen aus Oesterreich ausgeführten Zündwaaren participirt die Firma Fürth mit nicht weniger als dem dritten Theil.

Die seit dem Jahre 1835 bekannte Firma A. M. Pollak, welche sich ebenfalls um die Begründung und Entwickelung der Zündholzindustrie in Oesterreich in hohem Grade verdient gemacht hat, hat ihre Fabriken und Betriebsstätten in Wien, Prag, Budweis und Christianberg. Die Erzeugung von Phosphorhölzchen mit bunt lackirten Köpfen, welche sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit auszeichnen, wurde im Jahre 1847 eingeführt. Sie werden gegenwärtig in beträchtlicher Menge nach Russland, dem Orient, nach Indien, China, Japan und Aegypten versendet. Diese Firma wurde bereits auf der Weltausstellung in London mit der grossen Preismedaille ausgezeichnet und besteht in Folge der vorzüglichen Qualität ihrer Artikel die Concurrenz, obwohl ihre Waare um 8 bis 10 p. C. höher im Preise steht als die der übrigen Fabriken. Das Geschäft ist noch immer in raschem Aufschwung begriffen, wie der Umstand zeigt, dass eben eine neue Fabrik in Böhmen und eine zweite in Galizien errichtet wird.

Unter den minder umfangreichen Geschäften verdienen noch Ludwig Achleitner in Salzburg und Adalbert Scheinost in Schüttenhofen (Böhmen) genannt zu werden. Der Erstere wurde schon 1861 in London und 1867 in Paris wegen seiner sogenannten Schnellzünder prämiirt, bei welchen die Hölzchen oder Spähne sich schon beim raschen Herausziehen aus dem Etui entzünden, daher der Name. Der Letztere ist wegen der mannichfachen und geschmackvollen Formen, welche er seinen Zündwaaren zu geben gewusst hat, bemerkenswerth. Beiläufig mag hier auch noch erwähnt werden, dass der letztgenannte Aussteller auf seine Versuche zur Wiedergewinnung des Phosphors aus den Zündhölzchen, die als Ausschuss abfallen, aufmerksam gemacht hat. Der wiedergewonnene Phosphor beträgt ungefähr 1 p.C. des verwendeten. Früher wurde der Ausschuss durch Verbrennen unschädlich gemacht. Dieser Ausschuss, welcher

nach der Grösse der Production täglich mehrere Kisten mit Zündhölzchen betragen kann, wird durch das Zusammenfliessen der Zündmasse an den Köpfchen nach dem Tunken, wo sie leicht an einander kleben, bedingt. Durch Trennung der Zündmasse von den Köpfen der Hölzchen mittelst kalten Wassers und nachheriges Auskochen mit Wasser hat Scheinost in einem halben Jahre 46 Wiener Pfund Phosphor wiedergewonnen.

Noch verdient schliesslich besonders hervorgehoben zu werden, dass die österreichischen Zündwaarenfabrikanten in ihren Berichten fast durchgehends betonen, wie sehr sowohl für eine gute Ventilation in den Werkstätten gesorgt, als auch auf die Reinlichkeit der Arbeiter gesehen wird. Um hauptsächlich auf letztere hinzuwirken, sind in mehreren Fabriken, wie z. B. in denen von A. M. Pollak, eigene Waschzimmer und Speisesäle eingerichtet, welche den Arbeitern nach gründlicher Reinigung der Hände und des Mundes gestatten, ihre Mahlzeit in einer reinen Atmosphäre zu sich zu nehmen. Auch ist durch Anstellung von Fabrikärzten und Errichtung von Krankencassen in den meisten Fabriken für das Wohl der Arbeiter gesorgt.

Die Zündholzindustrie des Deutschen Reichs war nur durch drei Firmen vertreten: Gademer und Jaeger, Waldenburg (Schlesien), H. Hochstätter, Langen bei Frankfurt a. M., und Rud. Zennig, Berlin. Von Hrn. Hochstätter ist schon oben die Rede gewesen.

Von England hatte nur das altbekannte Haus Bryant & May, Fairfield Works, Bow, London (Zündkerzchen und Sicherheitszündhölzchen nach Art der schwedischen), ausgestellt.

In ähnlicher Weise war nur ein Aussteller erschienen aus Belgien (Janssen, Mariot & Co., Cureghem bei Brüssel); aus Dänemark (Actienzündholzfabrik zu Goodthaab bei Kopenhagen) und aus Spanien (C. Maigrot & Co., Cerro.)

Italien und Russland waren durch je zwei Aussteller vertreten.

Die beiden italienischen Firmen Ambrogio Della Chà, Moncalieri bei Turin, und Luigi de Medici, betreiben die Fabrikation von Zündwaaren im grossartigen Maassstabe und haben sich um die Begründung und Entwickelung dieser Industrie in ihrem Vaterlande ausgezeichnete Verdienste erworben.

Minder umfangreich ist die Production der russischen Firmen: Hesen & Mitschinson, Moskau, und Zündhölzchenfabrik-Actiengesellschaft zu Bjorneborg.

Anderweitige Verwendungen des Phosphors.

Der Phosphor wird ausser zu Zündwaaren auch sonst theils als solcher, theils in Form zahlreicher Verbindungen noch in so vielen Fällen verwerthet, dass wir es uns versagen müssen, auch nur den Versuch zu machen, dieses ausgedehnte Capitel erschöpfend zu behandeln. Der wissenschaftliche Chemiker bedient sich dieses Elementes bei zahllosen Untersuchungen, wie z. B. zur Darstellung des Jodmethyls und Jodäthyls, welche durch die Arbeiten von A. W. Hofmann unentbehrliche Hilfsmittel der Forschung geworden sind und ja auch in der Farbentechnik umfassende Verwerthung gefunden haben. Oft wird hierbei statt des gewöhnlichen, amorpher Phosphor gebraucht, weil in der Regel die Reactionen mit diesem weniger heftig vor sich gehen, als mit jenem.

Auch in der Pharmacie spielt der Phosphor, hier aber zumal in seiner Sauerstoffverbindung, der Phosphorsäure, eine wichtige Rolle. So ist, um auch hier nur einige Beispiele anzuführen, die Phosphorsäure ein vorzügliches Mittel, dem Organismus das zur Blutbildung unentbehrliche Eisen zuzuführen. Aus diesem Grunde ist pyrophosphorsaures Eisenoxyd, welches keinen tintenartigen und überhaupt nur einen sehr schwachen Geschmack besitzt, schnell ein beliebtes Arzneimittel geworden; im Eisensyrup von Grimault, im Löflund'schen Malzextract und im Eisenzucker ist dieses Salz ebenfalls enthalten. Auch als Reagens auf manche Körper, welche dem Arzneischatze angehören, ist die Phosphorsäure wichtig. Nach Kratschmer und Nowak [1]) ist sie das vorzüglichste Reagens auf Atropin; nach C. Scheibler [2]) giebt es kein besseres Fällungsmittel für fast alle organischen Basen, als die Phosphorwolframsäure, eine Verbindung von Phosphorsäure mit Wolframsäure, welche gleich gut verwendbar sein soll für wissenschaftliche wie für technische Zwecke.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist aber der Fortschritt, welcher von Prof. E. N. Horsford in Cambridge (Nord-Amerika) mit Hilfe der Phosphorsäure in der Bereitung des Brodes ohne Hefe, also ohne Gährung, erzielt worden ist. Liebig [3]) nennt diese Erfindung „eine der wichtigsten und segensreichsten, welche in dem letzten Jahrzehend gemacht wurden". Professor Horsford, der bei seiner Anwesenheit in Wien während der Weltausstellung, für die er als Juror fungirte, sein Verfahren im Laboratorium des Berichterstatters auszuführen so gütig war, verfährt wie folgt. Weisse, gewaschene Knochenasche

---

[1]) Kratschmer u. Nowak. Wien. Akad. Ber. II, 69. [2]) Scheibler, Dingl. pol. J. CCIX, 141. [3]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 37; Wagn. Jahresber. 1869, 470.

(3 Thle.) wird durch Behandlung mit Schwefelsäure (etwa 2·4 Thle.), aus welcher man durch Verdünnen mit 10 Thln. Wasser das ohnedies nur in geringer Menge in der käuflichen Säure enthaltene Blei entfernt hat, in das bekannte Calciumphosphat $[CaH_2(PO_4)_2]$ umgewandelt, welches noch $^1/_3$ des Kalkes der Knochen enthält. Nach Entfernung des Gypses wird die Flüssigkeit, in der auch die Magnesia der Knochen sich findet, zur Honigdicke abgedampft und nach dem Erkalten 1 Thl. Stärke beliebiger Sorte zugesetzt, wodurch nach gehörigem Durchkneten eine bröcklige Masse entsteht, die, einer gelinden Wärme ausgesetzt, ein weisses, ganz trockenes Pulver liefert. Diesem wird dann Natriumbicarbonat in dem Verhältnisse beigemengt, dass auf 3 Thle. des Phosphats 1 Thl. Natriumsalz kommt. Nun wird aus beliebigem Mehl ein Teig bereitet, dieser gesalzen und von obigem Backpulver eine entsprechende Menge zugesetzt, alles gut gemengt und das Brod auf die gewöhnliche Art gebacken.

Die hierbei entweichende Kohlensäure macht das Brod locker und leicht, so dass es sich, was diese Beschaffenheit anlangt, von dem mit Hefe erzeugten gar nicht oder nur zu seinem Vortheil unterscheidet. Wendet man zur Darstellung des Backpulvers das Kaliumbicarbonat statt des Natriumsalzes an, so wird das Brod noch wohlschmeckender und es wäre dies auch rationeller, weil in Folge der Abscheidung der Kleie aus dem Mehle das Kalium zum grossen Theile mit entfernt wird, allein der höhere Preis des Kaliumsalzes steht dieser Anwendung zur Zeit noch entgegen. Nach Liebig lässt sich jedoch das Kaliumbicarbonat zweckmässig durch ein Gemenge von Natriumbicarbonat und Chlorkalium im Verhältnisse von nahe 2 : 1 ersetzen.

Die Vortheile, welche dieses in jeder Haushaltung so leicht ausführbare Verfahren gewährt, und der günstige Einfluss dieses auch sehr wohlschmeckenden Brodes auf die Ernährung, liegen so sehr auf der Hand, dass es überflüssig wäre, sie hier näher zu erörtern. Es sei nur erwähnt, dass der Werth dieses Brodes, welches ganz geeignet ist die Fleischnahrung einige Zeit lang zu ersetzen, für Armeen im Felde ganz unschätzbar sein muss. In Amerika wird dasselbe bereits in grossen Mengen erzeugt und ist dort auch schon ins tägliche Leben übergegangen, auch hat es sich daselbst bei dem letzten Kriege als höchst nützlich erwiesen. Offenbar ist man im Stande, diesem Brode durch geeignete Zusätze, ganz nach Umständen, alle Blutbestandtheile in der nöthigen Menge einzuverleiben [1]).

Endlich sei noch erwähnt, dass der Phosphor die Eigenschaften der Metalle, mit denen er sich zum Theil direct, mit den stark-elektropositiven sogar unter Feuererscheinung, verbindet, in merkwürdiger Weise

---

[1]) Siehe hierüber die Schrift „The Theory and Art of Bread making. A new Process without the use of ferment.“ By Prof. E. N. Horsford.

verändert, und dass dieses Verhalten mehrfach in der Technik benutzt wird. Am häufigsten ist dies bei dem Kupfer der Fall, welches durch einen Zusatz von Phosphor von 1·2 bis 1·5 p. C. (Phosphorbronze) zäher, härter, beim Schmelzen dünnflüssiger wird und auch äusseren Einflüssen, wie z. B. der Einwirkung von Seewasser, besser widersteht. Ein solches Blech verlor hierbei während 6 Monaten 1·158 p. C. an Gewicht, während der Gewichtsverlust einer gleich grossen Platte vom besten englischen Kupfer in derselben Zeit 3·058 p. C. betrug. In den Werken der Stephenson tube Company in Birmingham wird schon seit dem Jahre 1865 Phosphorbronze im Grossen erzeugt und werden daraus Röhren, Läufe für Feuerwaffen aller Art, grosse Walzen für den Kattundruck etc. angefertigt.

Grössere Mengen von Phosphor machen das Kupfer weiss und vollkommen spröde. Welche Rolle kleine Mengen Phosphors bei der Legirung mit Kupfer spielen, ist indess noch nicht ganz klar; möglich, dass, wie Dumas meint, der Phosphor hauptsächlich auf die der Kupfermasse beigemengten Oxyde wirkt, welche, in Phosphormetalle umgewandelt, sich dann in der Masse vertheilen und diese homogener, daher fester, zäher und elastischer machen.

Auch die Phosphorbronze aus der Fabrik von Georg Höpner & Co. in Iserlohn wird bereits zu Achsenlagern, Gewehrläufen, Blechen, Gewichten etc. in grosser Menge verarbeitet. (Hinsichtlich der Phosphorbronze vergl. auch den Aufsatz über Kupfer in einem späteren Theile dieses Berichtes.)

Wenn phosphorsaures Kupfer, erhalten durch Fällen von Kupfervitriol mit phosphorsaurem Natron, mit Kohle gemengt einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so erhält man ein an Phosphor sehr reiches, weisses und sprödes Phosphorkupfer, mit Hilfe dessen man Legirungen von beliebigem Phosphorgehalt erzeugen kann; unstreitig die beste Methode für die Erzielung solcher Legirungen.

Man hat auch versucht, Phosphate den Glassätzen beizumengen, ohne jedoch einen besonderen Vortheil zu erreichen. Das Glas erhält dadurch eine gelbe Färbung [1]).

Von der stets im Steigen begriffenen Verwendung der natürlichen Phosphate zur Darstellung künstlicher Dünger wird an einer anderen Stelle berichtet werden.

Verfasser ist es eine angenehme Pflicht hier noch schliesslich Hrn. Dr. Priwoznik, Chemiker am Hauptmünzamte, der bei der Jury als Experte fungirte, für Mitwirkung bei Beschaffung des weithin zerstreuten Materials, seinen besten Dank auszusprechen.

Wien, im Dec. 1873. A. v. S.

1) Pelouze, Ann. chim. phys. [4] V, 465.

Auszeichnungen für Zündwaaren auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

Deutsches Reich.

Hochstätter, H.	*Langen (Hessen)*	[304]	Verbesserung in der Fabrikation der Zündhölzchen.

Frankreich.

Coignet père et fils et Co.	*Paris*	[160 Sp.]	Einführung des amorphen Phosphors. Entwickelung der Leimfabrikation in Frankreich.
Compagnie générale des allumettes chimiques	*Paris*	[126]	Entwickelung der Zündwaarenindustrie in Frankreich.

Italien.

Della Chà, Ambrogio, Moncalieri	*Turin*	[221]	Entwickelung der Zündhölzchenindustrie.
De Medici, Luigi	*Turin*	[219]	Entwickelung der Zündhölzchenindustrie in Italien.

Oesterreich.

Fürth, Bernard	*Schüttenhofen (Böhmen)*	[306]	Zündhölzchen.
Pollack, A. M. Ritter v. Rudin	*Wien*	[315]	Zündhölzchen.

Schweden.

Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Jönköping*	[307]	Zündhölzchen.

Verdienstmedaille.

Belgien.

Janssen Maritte & Co.	*Cureghem bei Brüssel*	[57]	Zündkerzchen.

Grossbritannien.

Bryant & May	*London*	[54]	Zündlichter.

Norwegen.

Joelsen, H.	*Enebak bei Christiania*	[50]	Zündhölzchen.

Oesterreich.

Achleitner, Ludwig	*Salzburg*	[299]	Schnellzünder.
Hermann & Gabriel	*Wien*	[309]	Zündwaaren.
Scheinost, Adalbert	*Schüttenhofen (Böhmen)*	[316]	Zündwaaren.

Russland.

Bjorneborg'sche Actiengesellschaft: Zündholzfabrik-A.-G.	*Finnland*	[367]	Zündhölzchen.
Heesen & Mitchinson	*Moskau*	[66]	Zündhölzchen.

Schweden.

Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G. „Vulcan"	*Tidaholm*	[320]	Zündhölzchen.
Lindahl, J. F.	*Kalmar*	[311]	Zündhölzchen.

Ungarn.

Leitner & Grünwald	*Buda-Pest*	[64]	Zündwaaren.
Neubauer, Carl	*Raab*	[65]	Zündhölzchen.
Pinkafelder Zündwaarenfabrik		[66]	Zündwaaren.
Weiss, Th.	*Raab*		Zündwaaren.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

Zennig, Rudolph	*Berlin*	[309]	Zündhölzchen.
Gadamer u. Jäger	*Waldenburg (Schlesien)*	[303]	Zündhölzchen.

Oesterreich.

Dydacki, Franz	*Lemberg*	[303]	Zündwaaren.
Gödel & Co.	*Bärn (Mähren)*	[307]	Zündwaaren.
Kollmann, G. & Co.	*Stainz (Steiermark)*	[311]	Zündwaaren.

Schweden.

Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Motala*	[312]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Neue Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Stockholm*	[313]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Norrköping*	[315]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Ystadt*	[319]	Zündhölzchen.
Actiengesellschaft: Zündhölzchenfabrik-A.-G.	*Stockholm*	[316]	Zündhölzchen.
Fock, Freiherr C. G. v.	*Lidköping*	[305]	Zündhölzchen.
Körner, F. & Co.	*Göteborg*	[309]	Zündhölzchen.
Zündhölzchenfabrik Westervik	*Westervik*	[317]	Zündhölzchen.

Ungarn.

Springmann & Rödl	*Komorn*	[69]	Zündwaaren.

Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen.

Kohlenstoff, Graphit.

Von Dr. Rud. Biedermann,
Assistenten am Berliner Universitätslaboratorium.

Die Rolle, welche der Kohlenstoff unter den Elementen spielt, hat ihren weitesten Schauplatz auf dem Gebiete der organischen Körper, deren wesentlichster Bestandtheil jener ist; aber auch in der unorganischen Chemie, in der Welt der Mineralien, nimmt der Kohlenstoff einen wichtigen Platz ein. Hier tritt er als Element auf und zeigt sich dabei in Formen, die so verschieden sind von der elementaren Form, in der er aus den organischen Verbindungen abgeschieden werden kann, dass bei alleiniger Betrachtung der Form und der physikalischen Eigenschaften die Identität der sich so verschieden zeigenden Substanz kaum glaublich erscheint. Wo in der That giebt es grössere Verschiedenheiten, als diejenigen, welche die drei Körper Holzkohle, Diamant und Graphit unterscheiden? Die erstere ist amorph, schwarz, undurchsichtig, leicht, porös, zerreiblich, ein Leiter der Elektricität. Der Diamant krystallisirt im regulären System, er besitzt ein ausserordentliches Lichtbrechungsvermögen, er ist der härteste aller Körper und ein Nichtleiter der Elektricität. Der Graphit krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, er ist grauschwarz, undurchsichtig, metallisch glänzend, sehr weich und abfärbend, er leitet die Elektricität. Und dennoch, seitdem die Akademiker del Cimento in Florenz im Jahre 1694 zum ersten Male den Diamant verbrannten, und Scheele im Jahre 1778 den Graphit mit Salpeter verpuffte und bei beiden Versuchen als Verbrennungsproduct dieselbe Kohlensäure erhalten wurde, welche beim Verbrennen gewöhnlicher Holzkohle entsteht, ist die substantielle Identität der drei Körper zweifellos bewiesen.

Man hat die verschiedenen Zustände, in welchen einfache Körper ungleiche Eigenschaften besitzen, ein Verhalten, für welches der

Phosphor, insofern er in der gewöhnlichen oder rothen Modification auftritt (vergl. S. 221), ein anderes eclatantes Beispiel darbietet, mit dem Worte „allotropisch" (ἀλλοτρόπος, von ungleicher Beschaffenheit) bezeichnet; allein man hat nur ein Wort erfunden, die Ursache dieser Verschiedenheit der Eigenschaften bleibt unenthüllt.

Der Kohlenstoff ist, wie schon Eingangs bemerkt wurde, am verbreitetsten in der Classe der organischen Körper. Er ist ihr wesentlichster Bestandtheil; ein Körper, in dem er nicht enthalten ist, gehört nicht zu den organischen Verbindungen.

Die meisten von Pflanzen und Thieren herrührenden Stoffe, welche wegen ihres Gehaltes an Kohlenstoff von technischer Bedeutung sind, dienen zu Zwecken der Beleuchtung und Heizung. Hierher gehören die einfachsten organischen Verbindungen, die ausser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe, besonders diejenigen, welche das Petroleum bilden, und in dieser Form von Tag zu Tag ausgedehntere Anwendung finden. Hierher gehört die Cellulose nebst den übrigen Körpern, welche in ihrer Gesammtheit das Holz ausmachen. Hierher gehören die Zersetzungsproducte, in die das Holz durch säculare Einwirkung von Naturkräften übergeht, welche ihm die meisten Bestandtheile zu entziehen und dasselbe auf den Kohlenstoff zu reduciren bestrebt sind: der Torf, die Braunkohle, die Steinkohle, der Anthracit.

Der Werth dieser Körper als Brennmaterialien, deren nähere Betrachtung über die diesem Berichte gestatteten Grenzen hinausgeht, beruht darauf, dass der in ihnen enthaltene Kohlenstoff eine chemische Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht, d. h. verbrennt, grösstentheils zu Kohlensäure, bei welchem Process durch die Verbindung von je 12 g Kohlenstoff mit je 32 g Sauerstoff 96 Wärmeeinheiten entwickelt werden; d. h. die Temperatur von 96 Kg Wasser wird um 1° C. erhöht. Das Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, ist auch das Product der Respiration der Thiere, die ja auch nichts anderes als eine Oxydation der kohlenstoffhaltigen Nahrungsmittel ist, welche in letzter Instanz von den Pflanzen herrühren. Die Kohlensäure, die sauerstoffreichste Verbindung des Kohlenstoffs, ist wiederum die Nahrung der Pflanzen, welche diese aus der Atmosphäre zu sich nehmen. In ihrem Organismus entstehen daraus durch Reductionsprocesse die complicirtesten organischen Verbindungen. So ist die Kohlensäure in ewigem Kreislauf der Vermittler des Lebens der Pflanzen- und Thierwelt.

Sie ist aber auch das eigentliche Bindeglied zwischen dieser und jener einerseits und der starren unorganischen Natur andererseits; auch in der Mineralwelt treffen wir sie in unendlicher Fülle an. Sie kommt in freiem Zustande häufig durch Spalten aus dem Erdinnern, sie ist in Mineralquellen enthalten, und ihre Salze, die Carbonate, bilden eine

reiche Classe von Mineralien, Verbindungen, die oft ganze Gebirge ausmachen. Bei der Beschreibung derjenigen, welche von gewerblicher Bedeutung sind, wird auch die Benutzung der Kohlensäure, wenn sie daraus technisch abgeschieden wird, Erwähnung finden.

An dieser Stelle betrachten wir ausser dem Kohlenstoff selbst die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den im Vorhergegangenen abgehandelten Elementen Schwefel und Stickstoff, den Schwefelkohlenstoff und das Cyan. Streng genommen müssten auch die Brennmaterialien besprochen werden, allein aus den bereits angeführten Gründen verzichten wir hier auf diese Besprechung, ebenso auf die des Diamanten, dessen Bedeutung auf einem ganz anderen Gebiete als dem hier betrachteten liegt, und behandeln hier nur den

Graphit. In Bezug auf die allotropische Modification des Kohlenstoffs, welche uns hier interessirt, den Graphit, hat lange Zeit hindurch eine grosse mineralogische Unsicherheit geherrscht, die in Folge von Verwechselungen Veranlassung zu den verschiedensten Namen gegeben hat, von welchen einige heute noch gebräuchlich sind. Die Namen Reissblei, Plumbago, deuten darauf hin, dass man den Graphit für bleihaltig ansah; Verwechselung mit Molybdänglanz gab ihm den Namen Wasserblei.

Der Graphit kommt in krystallinischen Gesteinen vor, besonders im Gneis, Glimmerschiefer, Urkalkstein, auch im Granit und Thonschiefer. Er bildet in Lagern und Gängen abgerundete Massen, ist auch schieferig oder säulenförmig gesondert. Berühmte Fundorte sind in England Borrowdale und Keswick in Cumberland. Die dortigen Minen sind jetzt allerdings fast erschöpft; im sechszehnten und siebenzehnten Jahrhundert warfen sie aber bei einer Arbeitszeit von nur $1^1/_2$ Monaten im Jahre nicht selten einen jährlichen Reingewinn von Ł 40 000 ab. Es wurde dort nur während sechs Wochen im Jahre und unter Beobachtung aller nur denkbaren Vorsichtsmaassregeln gearbeitet, weil einst, wie berichtet wird, die Bergleute aus Raubgier sich in den Besitz der Minen gesetzt hatten, welche ihnen erst nach Aufbietung beträchtlicher militairischer Streitkräfte wieder entrissen werden konnten. — In Deutschland und Oesterreich kommt der Graphit bei Passau (wo er Dagl oder Tachel genannt wird), bei Schwarzbach [1]) und Mugrau in Böhmen, an mehreren Orten Mährens, Niederösterreichs und der Steiermark vor. Russland besitzt in Sibirien ausgedehnte Graphitlager, so am Jenisei und besonders in den Batougal-Bergen Südsibiriens, wo sie im Jahre 1847 von einem unternehmenden Franzosen, Hrn. Alibert, entdeckt wurden. Ausgezeichnet ist das Vorkommen des Graphits auf der Insel Ceylon.

[1]) Das dem Fürsten Schwarzenberg gehörende Graphitwerk Schwarzbach producirt jährlich 180 000 Centner.

Erhebliche Lager sind ferner in Nordamerika gefunden worden. Bekanntere Fundorte sind Sturbridge in Massachusetts, Ticonderoga in New-Jersey, Fishkill landing in New-York u. s. w. In neuerer Zeit hat man grossartige Funde in Californien gemacht. Die wichtigste Lagerstätte ist die „Eureka Black Lead Mine" bei Sonora, der Hauptstadt von Tuolmune County. Sie liegt an der Westseite des Tennessee Gulch, eines Nebenflusses des Wood's Creek, etwa 68 Meilen von Stockton, dem bedeutendsten Schifffahrtsplatz am San Joaquim River, entfernt. Das Mineral bildet hier einen Gang von 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit; sein Liegendes besteht aus Diorit, sein Hangendes aus Thonschiefer. Es ist so rein, dass es zum grössten Theil in festen Blöcken gebrochen und ohne weitere Behandlung verpackt wird. Im Jahre 1868 wurden monatlich 20 000 Centner gewonnen, ohne dass der Bau in möglichst grosser Ausdehnung betrieben wäre [1]).

Der in der Natur vorkommende Graphit enthält gewöhnlich einen grösseren oder geringeren Procentgehalt an Asche, welche im Wesentlichen aus Kieselsäure und Eisenoxyd besteht. Die Art und Weise der Reinigung zum Zwecke weiterer Verarbeitung werden wir weiter unten betrachten.

Werfen wir vorher einen Blick auf die künstliche Erzeugung von Graphit. Diese wurde zuerst von Scheele (1778) beim Ausschmelzen des Eisens aus den Erzen in den Hohöfen beobachtet. Geschmolzenes Roh- oder Gusseisen, eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, annähernd der Formel Fe_4C entsprechend, vermag noch Kohle des Brennmaterials aufzulösen. Bei langsamer Abkühlung krystallisirt letztere in Form von Graphit aus, der $^1/_{25}$ vom Gewichte des Eisens ausmachen kann. Seine Gegenwart macht das Eisen zu „grauem" Roheisen. Er kann von letzterem leicht durch wiederholtes Schmelzen des Eisens oder durch Behandeln mit Säuren, welche das Eisen auflösen, z. B. mit Salzsäure, getrennt werden. Bei letzterer Behandlung geht der mit dem Eisen chemisch verbundene Kohlenstoff in Form eines übelriechenden Kohlenwasserstoffs fort. Auch die Garschlacken der Frischherde scheiden Graphit aus. Hr. Berthelot [2]) fand bei der Analyse eines Meteoriten, der zu Cranbourne bei Melbourne in Australien gefallen ist, Graphit, den er als identisch mit dem Hohofengraphit erkannte.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Graphit im Roheisen durch Zersetzung von Cyan und Cyanverbindungen entsteht. Es ist bekannt, dass im Hohofenprocess nächst dem Kohlenoxydgas die Cyanwasserstoffsäure ein Hauptreductionsmittel des Eisenerzes ist. Das Cyan spaltet sich in Graphit und Stickstoff, welch letzterer in Form von Ammoniak massenhaft im Hohofen auftritt. Wie Hr. R. Wagner [3]) beob-

---

[1]) Chem. News 1868, 209; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 175. [2]) Berthelot, Compt. rend. LXXIII, 494. [3]) Wagner, Wagn. Jahresber. 1869, 230.

achtet hat, ist die aus der Cyanwasserstoffsäure sich oft abscheidende schwarze Masse, die früher für eine eigenthümliche Säure gehalten und mit dem Namen Azulmsäure bezeichnet wurde, zum Theil Graphit, der durch Auskochen der Masse mit verdünnter Salpetersäure und Waschen in Blättchenform zu isoliren ist.

Eine andere merkwürdige Bildungsweise von Graphit aus Cyan, die auch eine technische Bedeutung hat, ist die aus Cyannatrium bei der Darstellung von Aetznatron aus den beim Versieden der rohen Sodalauge zurückbleibenden Mutterlaugen. Beim Eindampfen dieser kaustisch gemachten Laugen tritt ein gewisser Concentrationsgrad ein, bei welchem die Cyanverbindungen in denselben sich unter Aufschäumen und Ammoniakentwickelung zersetzen in der Weise, dass eine reichliche Abscheidung von Graphit stattfindet. Dies wurde zuerst 1861 von Hrn. Pauli[1]) beobachtet. Später ist es Hrn. Max Schaffner[2]) in Aussig gelungen, grosse Mengen dieses Graphits als Nebenproduct der Sodafabrikation darzustellen.

Bei Gegenwart von Eisenoxyden kann nicht nur aus Cyan, sondern auch aus Kohlenoxyd Graphit entstehen. Hr. Gruner[3]) theilt mit, dass, wenn man Kohlenoxyd bei 300 bis 400° über ein Eisenerz leitet, dieses oberflächlich reducirt wird. Sobald an einem Theile der Oberfläche Eisen frei gemacht ist, bekommt das Erz Risse nach allen Richtungen, bläht sich auf und bedeckt sich mit pulverförmigem graphitartigen Kohlenstoff. Bei fortschreitender Reduction wird der graphitartige Absatz geringer; bei Rothgluth hört die Abscheidung sofort auf.

Hieran schliesst sich die Ansicht, welche Hr. Stingl[4]) über die Entstehung von Graphit in der Sodarohlauge äussert. Derselbe hat so entstandenen Graphit aus der Aussiger Sodafabrik untersucht und gefunden, dass darin 11·49 Proc. Eisenoxyd enthalten sind. Aus diesem Gehalt an Eisenoxyd schliesst Hr. Stingl, dass der Graphit in diesem Falle nicht direct aus Cyannatrium entstehe, sondern das Product eines secundären Processes sei. Das Cyannatrium und Ferrocyannatrium werden durch den Sauerstoff der Luft in Kohlenoxyd, Stickstoff, Natriumhydrat neben Eisenverbindungen zerlegt. Das Kohlenoxyd kann nun in der Weise auf Eisenoxyduloxyd wirken, dass das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt und Kohlenstoff in Form von Graphit abgeschieden wird. Dafür, dass der Process in dieser Weise vor sich gehe, spricht der Umstand, dass früher, als die Rohlauge mit Salpeter oxydirt wurde und man die unlöslichen Eisenverbindungen durch Absetzenlassen entfernte, keine Graphitbildung beobachtet worden ist.

---

[1]) Pauli, Bresl. Gewerbebl. 1861, Nro. 14; Dingl. pol. J. CLXI, 129.
[2]) Vergl. Wagn. Jahresber. 1869, 250. [3]) Gruner, Compt. rend. LXXIII, 28; Wagn. Jahresber. 1871, 79. [4]) Joh. Stingl, Ber. chem. Ges. 1873, 392; Wagn. Jahresber. 1873, 308.

Diamant sowohl wie gewöhnliche Kohle verwandeln sich in Graphit, wenn sie durch den elektrischen Strom ins Glühen gerathen. Die Temperatur, welche der Strom einer galvanischen Batterie von 500 bis 600 Elementen, wie sie dazu erforderlich ist, hervorbringt, ist so hoch, dass der Kohlenstoff erweicht, ja sogar sich verflüchtigt.

Auch durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur erhält man reichliche Mengen von Graphit.

Die Leichtigkeit, mit welcher amorphe Kohle vermittelst Roheisens in Graphit zu verwandeln ist, hat die Veranlassung zu manchen Versuchen gegeben, noch einen Schritt weiter zu gehen und den Graphit in Diamant überzuführen. Bis jetzt sind diese Versuche fruchtlos gewesen, und wenn sich die Ansicht bewahrheiten sollte, dass der Diamant das Product der langsamen Zersetzung von Pflanzenstoffen ist, so dürfte überhaupt ein Weg vom Graphit zum Diamanten nicht zu bahnen sein.

Die natürlichen Graphite, welche den weitaus grössten Theil des der Graphitindustrie zu Gebote stehenden Materials ausmachen, sind immer mehr oder weniger verunreinigt. Ein Bild der Vertheilung der fremden Beimischungen giebt die nachfolgende Tabelle von Analysen, welche Hr. Ch. Mène [1]) ausgeführt hat.

		Borrowdale	Passau	Mugrau	Ceylon	Schwarzbach	Ural (Alibert)
Fundort							
Vol.-Gewicht		2·3455	2·3032	2·1197	2·3501	2·1759	2·1759
Flüchtige Bestandtheile		1·10	7·30	4·10	5·10	1·05	0·72
Kohlenstoff		91·55	81·08	91·05	79·40	88·05	94·03
Asche		7·35	11·62	4·85	15·50	10·90	5·25
Bestandtheile der Asche	Kieselsäure	0·525	0·537	0·618	—	0·620	0·642
	Thonerde	0·283	0·356	0·285	—	0·285	0·247
	Eisen	0·120	0·068	0·080	—	0·063	0.100
	Kalk, Magnesia	0·060	0·017	0·007	—	0·015	0·008
	Alkalien, Verlust	0·012	0·022	0·010	—	0·017	0·003

Anfangs wurde der natürliche Graphit bei seiner Hauptverwendung, der Bleistiftfabrikation, direct verarbeitet. Dies ging an, wo der Graphit, wie in den berühmten Cumberland'schen Gruben, in derber, dichtkörniger Form vorkam und in Stücken, welche gross genug waren, um ohne Weiteres Bleistifte daraus zu schneiden. Weit häufiger kommt aber

[1]) Mène, Compt. rend. LXIV. 104; Wagn. Jahresber. 1867, 222.

Graphit von blätteriger Structur vor, so dass aus demselben keine Stifte geschnitten werden können. Als man die Minen von Borrowdale und Keswick fast erschöpft hatte, war es daher als ein Ereigniss von technischer Wichtigkeit zu begrüssen, dass Hr. W. Brockedon im Jahre 1844 eine Methode angab, die Fragmente des blätterigen Graphits und das Pulver der derben Varietät äusserst fein zu mahlen und das angefeuchtete und luftfrei gemachte Pulver durch Anwendung eines bedeutenden hydraulischen Drucks in Blöcke zu pressen, welche ebenso hart und zusammenhängend waren, wie das derbe Mineral selbst.

Der wichtigste Schritt in der Graphitindustrie wurde aber zurückgelegt, als Sir B. C. Brodie seine Untersuchungen des Graphits ausführte, deren theoretische Resultate für die Wissenschaft nicht minder werthvoll waren, als die praktischen für die Industrie.

Diese Untersuchungen führten Hrn. Brodie zu der Ansicht, dass der Graphit nicht sowohl eine allotropische Modification des Kohlenstoffs, als vielmehr für ein besonderes Element anzusprechen sei [1]). Er gehe andere Verbindungen als Kohlenstoff ein, und habe ein anderes Atomgewicht. Brodie weist ihm daher unter dem Namen Graphon oder Graphium seine Stelle neben den Elementen Silicium und Bor an. Von den vielen Unterschieden, welche Kohle und Graphit in chemischer Hinsicht zeigen, sei einer der hervorragendsten angeführt.

Wenn gewöhnliche Kohle mit einem Oxydationsgemisch, das aus einem Theil Salpetersäure und vier Theilen Schwefelsäure besteht, erhitzt wird, so oxydirt sie sich schnell und es entsteht eine schwarze Substanz, welche aus dem Säuregemenge durch Hinzufügen von Wasser zu fällen ist. Dieser Niederschlag ist nach dem Waschen und Trocknen in sauren Flüssigkeiten und Salzlösungen nicht löslich, während er sich in reinem Wasser und in Alkali auflöst.

Wenn Graphit in der gleichen Weise behandelt wird, so nimmt er eine schöne Purpurfarbe an und zerfällt in der Flüssigkeit; er liefert so ein Product, welches nach dem Waschen mit Wasser das Aussehen des Graphits zeigt, aber eine dunklere Farbe angenommen hat. Dieser Körper ist in allen Reagentien unlöslich. Neben Kohlenstoff enthält er Sauerstoff, die Elemente des Wassers und der Schwefelsäure. Letztere wird ihm selbst beim Kochen mit starker Kalilauge nicht entzogen. Sehr bemerkenswerth ist sein Verhalten, wenn er der Rothgluth ausgesetzt wird. Die Masse schwillt dabei unter Entwickelung von Gasen rasch auf und zerfällt dann, wie dies schon von Schafhäutl, später von Marchand [2]) beobachtet worden war, in ein Pulver von äusserst fein zertheiltem Graphit. Auf diese Erscheinung gründet Hr. Brodie den

---

[1]) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, 89; Wagn. Jahresber. 1865, 275. [2]) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. XXXV, 320; Wagn. Jahresber. 1865. 275.

industriellen Process, durch welchen der Graphit in den Zustand feinster Vertheilung übergeführt wird.

Später hat sich Hr. Gottschalk[1]) mit demselben Gegenstand beschäftigt und ist zu Resultaten gelangt, die zum Theil mit den von Brodie erhaltenen nicht übereinstimmen. Nach jenem Chemiker kann dem durch Einwirkung des obigen Oxydationsgemisches auf Graphit erhaltenen Product in der That durch Kochen mit Alkali die Schwefelsäure nicht entzogen werden; dennoch soll diese nur durch sogenannte Flächenwirkung zurückgehalten werden. Es gelang Hrn. Gottschalk durch anhaltendes Kochen mit Wasser die Schwefelsäure vollständig zu entfernen und nach wiederholter Behandlung des Körpers mit Schwefelsäure und Auswaschen endlich ein Product zu erzielen, das beim Erhitzen sich nicht mehr aufblähte. Auch hier blieb schliesslich Graphit im Zustande äusserster Desaggregation zurück.

Hr. Brodie behandelte den Graphit auch mit einem Oxydationsmittel, das keine Schwefelsäure enthielt. Er wählte dazu ein Gemisch von Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure. Durch wiederholtes Behandeln von Graphit mit dieser Mischung erhielt er einen aus kleinen gelben, glänzenden Krystallschuppen bestehenden Körper, der die Eigenschaften einer Säure zeigte. Er wird Graphitsäure genannt.

Das Studium der Oxydationsproducte der verschiedenen Graphitsorten führte Hrn. Berthelot[2]) dazu, drei wesentlich von einander verschiedene Arten von Graphit zu unterscheiden. Er oxydirte die Graphite in der Weise, dass er sie fein gepulvert mit dem fünffachen Gewicht Kaliumchlorat mischte und nach und nach rauchende Salpetersäure hinzufügte. Darauf wurde das Ganze einige Tage lang auf 50 bis 60^0 erwärmt und sodann mit Wasser behandelt. Diese Reihe von Operationen wird fünf-, sechsmal wiederholt. Eine jede Graphitsorte bildet ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd. Hr. Berthelot gebraucht nicht die Bezeichnung Graphitsäure, da diese Körper keine Salze bilden. Nach ihm ist zu unterscheiden:

1. Natürlicher Graphit. Das davon sich ableitende Graphitoxyd bildet in feuchtem Zustande blassgelbe, glimmerartige Flitterchen, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Es verändert sich bei fortgesetzten Oxydationsversuchen nicht weiter und enthält weder Chlor noch Stickstoff. Beim Trocknen häuft es sich zu braunen amorphen, zähen Platten zusammen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Flammenerscheinung. Bei mehrstündigem Erhitzen mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280^0 wird es in eine wasserstoffreichere Verbindung, Hydrographitoxyd, verwandelt. Dieses ist braun, amorph, ganz

[1]) Gottschalk, Journ. prakt. Chem. XCV, 321; Wagn. Jahresber. 1865, 275. [2]) Berthelot, Compt. rend. LXVIII, 183, 259, 334, 392 u. 445; auch Zeitschr. f. Chem. 1869, 217 und Wagn. Jahresber. 1869, 231.

unlöslich. Durch chlorsaures Kalium und Salpetersäure wird es wieder in Graphitoxyd übergeführt. Wird das Graphitoxyd in sehr kleinen Mengen vorsichtig auf etwa 250° erhitzt, so geht es in Pyrographitoxyd über, ein schwarzes, leichtes, flockiges Pulver, welches noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

2. Graphit aus Gusseisen. Das daraus erhaltene Graphitoxyd bildet grünlich gelbe Schuppen, die sich beim Trocknen nicht zusammenhäufen und ihre Farbe behalten. — Mit Jodwasserstoffsäure liefert es ein braunes Hydroxyd, welches beim Erhitzen sich unter Aufschwellen zersetzt und dabei zugleich Jod entwickelt. Bei erneuerter Oxydation liefert es wieder dasselbe Oxyd, aus welchem es entstanden ist. — Beim Erhitzen zersetzt sich das Oxyd aus Gusseisengraphit unter lebhafterem Verbrennen und stärkerem Aufschwellen als das aus natürlichem Graphit; das entsprechende Pyrographitoxyd löst sich weit vollständiger bei erneuerter Oxydation auf.

3. Elektrischer Graphit. Das daraus gebildete Oxyd ist ein kastanienbraunes Pulver, welches beim Trocknen sich nicht merklich zusammenhäuft. Das Hydroxyd wird beim Erhitzen ohne Aufschwellen zersetzt und giebt bei der Oxydation wieder das kastanienbraune pulverige Oxyd. Das Pyrooxyd ist ein schweres, nicht flockiges Pulver; bei erneuerter Oxydation verschwindet es vollständig.

Nachdem wir so einen Augenblick bei diesen interessanten Untersuchungen verweilt sind, für deren Details wir auf die Originalabhandlungen verweisen müssen, wollen wir einen Blick auf die zur Reinigung der natürlichen Graphite angewendeten Verfahrungsweisen werfen, die sich besonders auf die Brodie'sche Arbeit gründen.

Der geförderte Graphit wird zunächst zerkleinert und von den fremden Beimengungen, Gangart u. s. w. mechanisch möglichst getrennt. Dann wird er zu einem feinen Pulver gemahlen und dieses Pulver einer sorgfältigen Schlämmung in langen Rinnen unterworfen. Der Graphit ist specifisch leichter, als alle ihn verunreinigenden Gesteine und kann daher durch Schlämmen in einen für viele Zwecke genügenden Zustand der Reinheit übergeführt werden.

Handelt es sich um absolut reinen Graphit, so findet das Brodie'sche Verfahren Anwendung, wobei er zugleich in der Form eines unfühlbaren Pulvers erhalten wird, das viel feiner ist, als es durch mechanische Zerkleinerung zu gewinnen ist. Es wird der gepulverte Graphit mit einem Alkali-Nitrat, Chlorat, Chromat oder Bichromat gemischt; am besten eignet sich Kaliumchlorat, von dem $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ vom Gewichte des Graphits genügt. Zu dieser Mischung wird concentrirte Schwefelsäure (von 1·8 Vol.-Gew.), das doppelte Gewicht des Graphits, gesetzt. Dieser Brei wird in einem eisernen Gefässe vorsichtig bei mässiger Temperatur erhitzt, wobei eine reichliche Ent-

wickelung von chloriger Säure eintritt. Sobald die Gasentwickelung aufhört, lässt man erkalten, die Masse wird in Wasser geworfen und durch Decantation ausgewaschen. Sodann wird sie getrocknet und in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt; sie schwillt, wie oben beschrieben, auf und desaggregirt sich vollkommen. Das entstandene lockere Pulver braucht jetzt nur noch mit Wasser behandelt zu werden; das lockere Graphitpulver schwimmt an der Oberfläche, von der es abgeschöpft wird, während Kieselsäure, Eisenoxyd und andere Unreinigkeiten zu Boden sinken. Wendet man als Rohmaterial nicht die blätterige, sondern die derbe Varietät an, so geht die Auslaugung nicht mit gleicher Leichtigkeit von Statten. In diesem Falle wird zur vollkommenen Reinigung, sobald bei der Erwärmung mit dem Oxydationsgemisch die Gasentwickelung von chloriger Säure nachgelassen hat, etwas Fluornatrium hinzugefügt. Die durch Einwirkung der Schwefelsäure darauf entstehende Fluorwasserstoffsäure greift sofort die Kieselsäure an und entfernt in Form von Fluorsiliciumgas diese Unreinigkeit. So behandelter Graphit ist absolut rein.

Es sind noch andere Vorschläge zur Reinigung des Graphits gemacht worden. Hr. A. Winkler[1]) sucht den Graphit zu reinigen, indem er denselben fein gepulvert mit der gleichen oder doppelten Gewichtsmenge eines Gemisches von Soda und Schwefel zu gleichen Theilen glüht, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auskocht, auswäscht und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Er will aus den schlechtesten Graphitsorten vollkommen reine Producte erhalten haben.

Hr. Schlöffel[2]) reinigt den Graphit durch Behandeln mit Salzsäure, Aetznatron, Glühen mit Soda und Waschen mit heissem Wasser.

Die Verwendung des Graphits ist eine mannichfaltige. Schon seit geraumer Zeit ist er das Material zur Bleistiftfabrikation. Dieser Verwendung hat er auch seinen Namen zu verdanken (γράφειν, schreiben). Im Mittelalter bedienten sich die Künstler zum Zeichnen der Kreide, des Röthels, ferner einer Legirung von Zinn und Blei. Die mit letzterer hergestellten Zeichnungen sind die sogenannten „Zeichnungen in Silberstift". Die Ausbeutung der Cumberland'schen Graphitminen führte zu der Herstellung von Graphitbleistiften, und dieser Industriezweig hat sicherlich auf die Entwickelung der Kunst keinen unwichtigen Einfluss ausgeübt. Die ehemals so berühmten englischen Bleistifte wurden direct aus geeigneten Graphitblöcken geschnitten. Dann versuchte man die losen Graphitmassen in der Weise zu verwerthen, dass man das feine Pulver derselben mit verschiedenen Klebe-

---

[1]) A. Winkler, Wagn. Jahresber. 1866, 200; Journ. f. prakt. Chem. XCVIII, 344. [2]) Schlöffel, Zeitschr. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1866, 126; Wagn. Jahresber. 1866, 200.

mitteln versetzte und daraus Stifte formte. Man hat auch wohl Graphit mit Schwefel, und ebenso mit Antimon zusammengeschmolzen. Die so hergestellten Stifte waren aber hart und ungleichmässig. Eine wesentliche Verbesserung in der Bleistiftfabrikation verdankt man dem Franzosen Nicolas Jean Conté. Derselbe mischte Graphitmehl mit höchst fein geschlämmtem Thon. Aus der innigen Mischung dieser Substanzen werden auch heute die Bleistifte fabricirt. Die Masse ist plastisch genug, um geformt zu werden. Dies wird in der Weise bewerkstelligt, dass die Masse durch einen kurzen eisernen Cylinder gedrückt wird, an dessen unterer Seite sich ein kleines Loch von der Dicke und der Form des Querschnitts des gewünschten Stiftes befindet. Die so erhaltene Schnur wird in Stücke von der erforderlichen Länge zerschnitten und diese werden gut getrocknet und ausgeglüht. Durch geeignete Abänderungen in der Menge des Thonzusatzes werden Bleistifte von verschiedener Härte und Schwärze hergestellt. — In der weltberühmten A. W. Faber'schen Fabrik zu Stein bei Nürnberg wird der vorzügliche Alibert-Graphit von Batougal in Südsibirien, nahe der chinesischen Grenze, verarbeitet.

Eine andere wichtige Verwendung findet der Graphit zur Herstellung der feuerfesten Schmelztiegel, die in Deutschland meist unter dem Namen Passauer oder Ipser Tiegel bekannt sind. Die Vortheile dieser Tiegel bestehen darin, dass die Tiegelmasse die Wärme gut leitet, deshalb können die Tiegel gut einen raschen Temperaturwechsel vertragen. Ferner haben sie eine glatte Oberfläche, so dass das geschmolzene Metall beim Ausgiessen vollkommen auslaufen kann und nicht in den Poren zurückbleibt. Sie sind sehr feuerbeständig und widerstehen gut der chemischen Einwirkung der Metalloxyde. Zur Herstellung dieser Tiegel eignet sich besser der Graphit von blättriger Structur (z. B. Ceylongraphit), als die derbe oder amorphe Varietät (z. B. böhmischer Graphit). Jener ist dichter, widersteht deshalb besser dem Feuer und die Blättchenstructur wirkt dem Reissen der Tiegel entgegen. Die in den Krupp-schen Hütten zu Essen angewendeten Gussstahltiegel werden grossentheils aus Schwarzbach'schem Graphit angefertigt.

In der grossen Fabrik der Patent Plumbago Crucible Company zu Battersea bei London werden jährlich Tausende von Centnern des schönen Ceylongraphits zu Tiegeln verwendet. Der feingemahlene Graphit wird mit dem vorzüglichen feuerfesten Thon von Stourbridge in verschiedenen Verhältnissen innig gemischt. Die trockne Mischung wird mässig angefeuchtet und behufs der gleichmässigen Durchfeuchtung einige Zeit liegen gelassen. Sie wird alsdann in einen Thonschneider gebracht, in welchem sie sehr gleichmässig durchgearbeitet wird, darauf in Blöcke geformt, die wieder mehrere Wochen lang lagern. Durch dieses Lagern wird die Plasticität der Masse bedeu-

tend erhöht. Die Tiegel werden, wie in jeder anderen Töpferei, auf der Drehscheibe geformt oder in einer besonderen von den Herren Morgan und Hyles construirten Maschine[1]) durch starken Druck gepresst.

In der Fabrik von J. H. Gautier & Comp. in Jersey, Nordamerika, werden die Tiegel in der Weise erhalten[2]), dass der Graphitklumpen in eine Gypsform geworfen wird, welche auf einer sehr rasch rotirenden Scheibe steht. Hier wird er durch Centrifugalkraft gegen die Wände der Form getrieben und erhält dann im Innern durch den verticalen Arm eines gebogenen Hebels die gewünschte Form.

Die Tiegel werden schliesslich getrocknet und in Porcellanöfen gebrannt. Die Tiegel sind hierbei in Kapseln gestellt, um zu vermeiden, dass der Graphit an der Oberfläche verbrenne. Geschieht dies dennoch in geringem Maasse, wodurch sie an der Oberfläche grau werden, so erhalten sie durch Einreiben mit Graphit wieder das schwarze glänzende Aussehen.

Eine nicht geringe Menge Graphit wird verbraucht, um eisernen Gussgegenständen einen rostschützenden glänzenden Anstrich zu geben. Auch wird er wegen seiner milden Beschaffenheit zur Verminderung der Reibung an Maschinentheilen benutzt, wobei er sowohl trocken als zarter Staub, als auch mit Fett vermischt in Anwendung kommt.

Das nach dem Brodie'schen Verfahren erhaltene unendlich feine Graphitpulver dient ferner zum Lüstriren des Schiesspulvers. Man giebt beim Poliren des Pulvers etwas Graphitstaub in die Rollfässer. Es wird hierdurch einerseits erreicht, dass der ausserordentlich dünne Ueberzug die Hygroskopicität der Pulverkörner vermindert, andererseits wird verhindert, dass durch Reibung der Pulverkörner aneinander feiner Pulverstaub gebildet wird, der durch seine rapide Entzündung Explosion veranlassen kann. Der feine Graphitüberzug verlangsamt natürlich etwas die Fortpflanzung der Explosion von Korn zu Korn. Um diese Verlangsamung auf ein Minimum zu beschränken, ist deshalb nicht gewöhnlich gemahlener Graphit, sondern nach Brodie's Verfahren desaggregirter zu verwenden. Nach Versuchen des Hrn. Abel in den Pulverwerken zu Waltham-Abbey entsprach die Wurfkraft des ungeglätteten Pulvers 107·6 m, während die des mit gewöhnlichem und mit Brodie'schem Graphit polirten Pulvers 89·9 m beziehungsweise 99·7 m betrug.

Hr. Fadéieff[3]) empfiehlt ein Gemenge von Graphit und Holzkohle, fein gepulvert, bei der Verpackung und dem Transport von Schiesspulver zu verwenden. Das Pulver wird mit dem Gemenge vermischt und auch in den Tonnen dazwischen eingebettet. Der Graphit

---

[1]) Vergl. Deutsche Industrieztg. 1867, 385. [2]) Wagn. Jahresber. 1866, 337; Deutsche Industrieztg. 1866, 117. [3]) Vergl. J. Upmann, Das Schiesspulver. Braunschw. 1874, 114.

verleiht der ganzen Masse plastische Eigenschaften, welche das Gemenge compacter machen. Das Pulver wird schwerer entzündlich und brennt nach der Entzündung langsam und ohne Explosion. Auch nimmt es bedeutend weniger Feuchtigkeit auf als reines Pulver. Vor dem Gebrauch wird das Graphit- und Kohlepulver durch Absieben von dem Schiesspulver getrennt.

Die Eigenschaft des nach Brodie gereinigten Graphits, die Elektricität weit besser zu leiten, als Kohle, Gascoke, selbst als natürlicher Graphit, macht ihn besonders geeignet zur Anwendung von Platten in der Bunsen'schen Batterie. Nach Hrn. Matthiessen ist die Leitungsfähigkeit des gereinigten Graphits etwa 18mal grösser, als die des natürlichen und der Gasretortenkohle und gerade 29mal grösser, als die des in der Bunsen'schen Batterie gebrauchten Coke.

Diese Eigenschaft, sowie die, das feinste unfühlbare Pulver zu bilden, sind die Ursachen zu einer interessanten Verwendung des Graphits in der Galvanoplastik. Das Material zu den Abformungen für galvanoplastische Nachbildungen, Gyps, Guttapercha, Wachs u. dgl., leitet den galvanischen Strom nicht. Um das Metall nun auf den Formen niederzuschlagen, werden diese durch Auspinseln mit Graphitstaub leitend gemacht. Der auf diese Weise entstehende Ueberzug ist ein so dünner Hauch, dass selbst die zartesten Vertiefungen nicht ausgefüllt werden, sondern die feinsten Linien in vollkommener Klarheit erhalten bleiben.

Es soll schliesslich nicht unerwähnt bleiben, dass der Graphit auch in der Papierfabrikation Verwendung findet. Man setzt der Papiermasse kurz vor dem Schöpfen Graphitstaub hinzu. Das so dargestellte graue Papier ist als Nadelpapier, Rostpapier, bekannt und wird als Packpapier zum Einschlagen der Näh- und Stricknadeln und anderer kleiner feiner Stahlwaaren benutzt; es soll deren Rosten verhindern. Hrn. W. R. Lake wurde folgendes Verfahren zur Darstellung von Graphitpapier patentirt [1]). Ungeleimtes Papier wird, wie bei der Darstellung von vegetabilischem Pergament, in eine Säurelösung getaucht, und wenn seine Oberfläche gelatinisirt erscheint, behende mit Graphit bestreut, sodann schnell mit Wasser, in welchem etwas Soda gelöst ist, gewaschen und sorgfältig getrocknet.

---

[1]) Lake, Dingl. pol. J. CCVII, 260.

Die Schwefelkohlenstoffindustrie.

Von Dr. O. Braun
in Berlin.

Da der Schwefelkohlenstoff ein in der Industrie verhältnissmässig neuer und im Vergleich zu seinen ausserordentlichen Eigenschaften noch wenig benutzter Körper ist, so mag es zweckmässig sein, hier auch den Anfang seiner industriellen Laufbahn kurz zu betrachten — wie das auch von A. W. Hofmann in seinem Berichte über die Londoner Ausstellung von 1862 (S. 91), geschehen ist — obgleich derselbe in eine Zeit fällt, welche eigentlich nicht im Kreise dieses Berichtes liegt.

Geschichte des Schwefelkohlenstoffs bis zum Jahre 1862.

Schon im vorigen Jahrhundert (1796) von Lampadius[1]) entdeckt und in seinen Haupteigenschaften erkannt, wurde der Schwefelkohlenstoff doch erst 1838 in grösserer Menge von Schrötter[2]) dargestellt. Obwohl der von Letzterem beschriebene Apparat — ein Cylinder von feuerfestem Thon zum Erhitzen der Holzkohle mit einer unten angebrachten Mündung zum Einfliessen des Schwefels und einer oben aufsitzenden Röhre zur Abführung der gebildeten Verbindung — nur etwa 20 Kg Schwefelkohlenstoff in 12 Stunden lieferte, so illustrirt er doch das Princip, welches sämmtlichen Vorrichtungen für die industrielle Gewinnung desselben zu Grunde liegt. Die viel verbreitete Ansicht, dass Deiss zuerst die Fabrikation desselben im Grossen betrieben habe, ist irrig.

Parkes[3]) hat am 27. Juni 1843 in England ein Patent erhalten auf die Benutzung des Schwefelkohlenstoffs zum Reinigen von Guttapercha und anderen Gummiarten und durch Jesse Fischer im Jahre 1844 „viele Tonnen" Schwefelkohlenstoff darstellen lassen; das Pfund kostete ihm 3 Pence.

Nach seinen eigenen Angaben hat Deiss[4]) sich erst seit 1848 mit der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs beschäftigt und erst 1855 ist es ihm gelungen, täglich 150 Kg [5]) darzustellen.

In England war man ihm also nahezu ein Jahrzehnd voraus; aber auch nicht einmal in Frankreich war er der Erste. Diese Ehre

[1]) Lampadius, Gehlen's N. Allg. Journ. d. Chem. 1796, II, 192. [2]) Schrötter, Buchner Repert. XV, 375; Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 207. [3]) Alexander Parkes, Chem. News 1867, Nro. 394, 321; Wagn. Jahresber. 1867, 177. [4]) Deiss, Compt. rend. XLII, 207. [5]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1856, 75.

gebührt nach Angaben Louis Dieulafait's[1]) Chaudelon und Perroncel[2]). Noch früher hat Marquardt[3]) in Bonn, nämlich seit 1850, die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs betrieben. Obgleich nun aber ferner Deiss auch das ihm noch ausserdem irrthümlich zugeschriebene Verdienst nicht hat, den Schwefelkohlenstoff zuerst zum Extrahiren überhaupt angewandt zu haben — denn vor ihm hat Ferrand[4]) (für Millon) am 17. Januar 1855 in Frankreich ein Verfahren patentirt erhalten, Gerüche aus Pflanzentheilen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff zu extrahiren — so ist trotz alledem Deiss ganz unzweifelhaft derjenige gewesen, welcher für die Entfaltung der Schwefelkohlenstoffindustrie am meisten gethan hat.

Um sich Absatz für seine Waare zu verschaffen (1856 konnte er bereits täglich 500 Kg darstellen), macht Deiss die weitgehendsten Vorschläge für die Verwerthung des Schwefelkohlenstoffs; er will ihn zum Extrahiren von Knochen, Oelsaaten, Wolle u. s. w. benutzen und schreitet auch gleich zur Verwirklichung dieser Pläne, indem er in Frankreich und England Patente nimmt.

1857 beginnt Seyfferth[5]) in Braunschweig sich mit der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs zu beschäftigen; er erhält in Bayern ein Patent auf Anwendung desselben, und versucht einige Jahre lang mit grossem Eifer, ihn zur Extraction von Oelfrüchten und selbst zum Betrieb von Dampfmaschinen zu benutzen. 1858 construiren Galy und Cazalat[6]) ihren Apparat zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs. 1859 fängt Bonière[7]) an, Gewürze, als Pfeffer und dergleichen, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und beschreibt 1860 einen Apparat und ein Verfahren, den dazu nothwendigen Schwefelkohlenstoff vollständig zu reinigen. 1861 giebt Deiss die Beschreibung seines verbesserten Apparats zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs und eines anderen zur Extraction von Oelsaaten, der sich aber unbrauchbar erweist. 1862 erhält Löwenberg[8]) ein Patent in Hannover auf einen Extractionsapparat. In demselben Jahre endlich beschreibt Gélis[9]) eine Methode, Blutlaugensalz mittelst Schwefelkohlenstoff darzustellen, indem er letzteren durch Ammoniak zunächst in Schwefelcyanammonium[10]) überführt (vergl. auch den folgenden Artikel: Cyanverbindungen).

---

1) Louis Dieulafait, Monit. scientif. 1865, 298, welcher sich auf den weiter unten zu erwähnenden Process Deiss u. Deprat bezieht. 2) Payen, Précis de Chim. Ind. 4 ed. 128. 3) Marquardt, Dingl. pol. J. CXLIX, 316. 4) Ferrand, Franz. Pat. 17. Jan. 1855. 5) Seyfferth, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1857, 735; Hannov. Mitth. 1858, 25; Wagn. Jahresber. 1858, 128 u. 1860, 447. 6) Galy u. Cazalat, Lond. Journ. of arts 1858, 216; Wagn. Jahresber. 1858, 138. 7) Bonière, Gén. Ind. 1860, 174; Wagn. Jahresber. 1869, 175 u. 445. 8) Löwenberg, Wagn. Jahresber. 1862, 519. 9) Hofmann, Reports by the Juries, 1862, 62. 10) Vergl. auch Millon, Wagn. Jahresber. 1864, 254 u. Wood, Deutsche Industriez. 1865, 428.

Mittheilungen über die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs bei der Verarbeitung des Kautschuks sind gemacht worden: 1857 von Bacon[1]), welcher ein Verfahren angiebt, alte Kautschukgegenstände umzuarbeiten; durch Erweichen der etwas zerkleinerten Masse mit $^1/_{10}$ Schwefelkohlenstoff und dem $2^1/_2$fachen reinen Alkohols, während die Mittheilungen von Duvivier und Chaudet[2]), Burnitz[3]), Sautelet[4]), Haas[5]), Perra und Hougues[6]) und Bolley[7]) sich auf die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Verarbeitung des neuen Kautschuks beziehen. Eine eingehendere Erörterung dieser Mittheilungen gehört nicht in den Rahmen dieses Aufsatzes, da sie den Artikel Kautschuk näher berühren.

Stand der Schwefelkohlenstoffindustrie im Jahre 1862.

Darstellung. Zur Bereitung desselben benutzt man nur die schon von Lampadius angegebene Methode, Schwefeldampf durch glühende Kohle zu leiten; der Vorschlag R. Wagner's[8]), ihn durch Destillation von Schwefelmetallen mit Kohle zu gewinnen, ist im Grossen noch nicht zur Ausführung gekommen. Mit einziger Ausnahme des nachher zu betrachtenden Apparates von Galy und Cazalat haben alle beschriebenen Apparate grosse Aehnlichkeit mit einander. Sie bestehen sämmtlich aus einer senkrecht in einen Ofen eingemauerten Retorte, welche neben dem Deckel zwei Oeffnungen hat. Durch die eine Oeffnung geht ein gerades, an beiden Enden offenes Rohr bis fast auf den Boden der Retorte, in die andere ist ein Rohr eingesetzt, das nach einem Kühlapparat führt. Letzterer ist so eingerichtet, dass er durch darin erstarrenden Schwefel nicht verstopft wird und den stets auftretenden Gasen freien Abzug gestattet. Auch die Handhabung des Apparates ist bei allen dieselbe.

Nachdem die Retorte bis zum oberen Rande mit Holzkohle (oder Coke) angefüllt, der Deckel aufgesetzt, die Verbindung mit dem Kühlapparat hergestellt und durch das unter der Retorte entzündete Feuer die Kohle in derselben zum Glühen gekommen ist, wird durch das bis auf den Boden reichende Rohr Schwefel in Stücken eingeworfen. Das Rohr wird durch einen Stopfen von feuchtem Lehm oder dergleichen jedes Mal sofort geschlossen. Der auf dem glühendem Retortenboden schnell

---

[1]) Bacon, Wagn. Jahresber. 1857, 426. [2]) Duvivier u. Chaudet, Wagn. Jahresber. 1858, 375. [3]) Burnitz, Wagn. Jahresber. 1856, 370. [4]) Sautelet, Wagn. Jahresber. 1856, 371. [5]) Haas, Wagn. Jahresber. 1859, 584. [6]) Perra u. Hougues, Wagn. Jahresber. 1859, 584. [7]) Bolley, Wagn. Jahresber. 1860, 552. [8]) Dieser Reaction verdankt der in dem Leuchtgas vorkommende Schwefelkohlenstoff seinen Ursprung. Ueber Versuche, diesen unwillkommenen Bestandtheil aus dem Leuchtgas zu entfernen, vergl. Laming, Wagn. Jahresber. 1856, 658; J. Leigh, Journ. f. Gasbel. 186, 288; Thompson, Lond. Journ of Arts 1865, 210; V. Harcourt, Nature 1872, VI, Nro. 131; Evans, Ber. Chem. Ges. 1872, 229.

verdampfende Schwefel verbindet sich, die glühende Kohle von unten nach oben durchstreichend, mit Kohlenstoff und wird im Kühlapparat zu flüssigem Schwefelkohlenstoff verdichtet. Der Betrieb ist continuirlich; das Zuschütten des Schwefels findet ungefähr alle 10 Minuten statt, das der Kohle alle 12 bis 24 Stunden.

Nur Deiss[1]) hat 1861 durch Anbringen eines Rostes, auf etwa $1/4$ der Höhe, in der Retorte unten einen freien Raum geschaffen zur Ansammlung der Rückstände von Kohle und Schwefel, ähnlich dem Aschenraume eines gewöhnlichen Ofens.

Der grösste Uebelstand bei der Fabrikation ist das so oft nöthig werdende gänzliche Entleeren der Retorte, um die Rückstände von Kohle und Schwefel zu entfernen. Dies ist nicht nur eine sehr unangenehme Arbeit, bei welcher die Arbeiter sehr der Hitze und den Dämpfen des brennenden Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt sind, sondern verursacht auch erheblichen Material- und Zeitverlust.

Ueberdies war an manchen Orten die Belästigung der Nachbarschaft durch die entweichenden Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase sehr störend.

Der Galy, Cazalat und Huillard[2]) in England patentirte Apparat zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs besteht gleich dem Wasserstoffgasapparat von Fages[3]) in Limoux aus einer Retorte, in welcher durch Verbrennung eines Theiles der Kohle der Rest derselben zum Glühen kommt.

Der grosse cylindrische Ofen ist durch einen doppelten Rost von feuerfestem Thon in zwei ziemlich gleich grosse Abtheilungen geschieden. Die obere Abtheilung läuft in einen kurzen Schornstein aus, welcher durch eine Klappe geschlossen werden kann. Um den Schornstein liegt ein ringförmiges eisernes Gefäss, aus welchem durch einen Hahn der zu verarbeitende Schwefel flüssig in den oberen Theil des Ofens gelassen wird.

Der untere Theil des Ofens kann durch ein Rohr in der Nähe des Bodens mit einem Kühlapparat in Verbindung gesetzt werden. Ausserdem hat er eine verschliessbare Oeffnung, durch welche er mit Coke gefüllt wird, und eine zweite dicht über dem Boden zum Lufteinlassen.

Die Arbeit damit geschieht in folgender Weise: Nachdem man in dem unteren Raume ein Cokefeuer entzündet hat, wird derselbe ganz mit Coke gefüllt und bei geöffneter Klappe des Schornsteins und unterbrochener Verbindung mit dem Kühlapparat das Feuer so lange erhalten, bis der ganze Inhalt des Ofens hellroth glüht und der Schwefel im ringförmigen Gefässe geschmolzen ist. Dann schliesst man die Schornsteinklappe, sperrt den Zutritt der Luft zu dem Coke ab, ver-

[1]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1861, 162. [2]) Patent Nro. 2085, Juli 1857 in Wagn. Jahresber. 1858, 138. [3]) Bolley, Handb. d. chem. Technologie: Das Beleuchtungswesen, 282.

bindet den unteren Raum mit der Kühlung und lässt Schwefel auf den glühenden Doppelrost fliessen. Der sehr rasch verdampfende Schwefel durchdringt den glühenden Coke von oben nach unten und entweicht als Schwefelkohlenstoff nach dem Kühlapparat.

Nach einiger Zeit sinkt die Temperatur des Coke so viel, dass sich kein Schwefelkohlenstoff mehr bildet, dann wird der Zufluss des Schwefels und die Verbindung mit dem Kühlapparat unterbrochen, die Schornsteinklappe und der Luftzutritt zu dem Coke dagegen geöffnet. Der dann in der Retorte befindliche Schwefelkohlenstoff und Schwefel verbrennt,-ein Antheil des Coke ebenfalls, der Ofen erhitzt sich wieder, es wird neuer Schwefel in das ringförmige Gefäss eingetragen, Coke nachgeworfen und das Spiel beginnt von Neuem.

Dieser Apparat würde jedenfalls ganz vorzüglich sein, wenn durch die Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff Wärme frei würde. Leider ist es aber umgekehrt, es wird Wärme [1]) gebunden, so dass es zu oft nöthig wird, den Luftzutritt zu erneuern. Bei jedem Wechsel geht nun, wenn auch gefährliche Explosionen nicht vorkommen, da der Schwefelkohlenstoffdampf hierbei sich sofort, ehe eine schädliche Mischung mit Luft stattfinden kann, entzündet, eine erhebliche Menge Schwefel verloren oder wird doch nur als Brennmaterial verwendet. Daher mag es kommen, dass der Apparat trotz der Vortheile, die er den anderen gegenüber hat, für diesen Zweck keine Verbreitung gefunden hat. Dass er sich zur Darstellung von Knochenkohle [2]), wozu ihn die Patentinhaber ebenfalls empfehlen, besser eigne, wagt Verfasser zu bezweifeln.

Kehren wir nun zum ursprünglichen Apparat zurück und sehen wir, wie man ihn verbessert hat und was er noch zu wünschen übrig lässt. Ohne Zweifel sind im Anfang die thönernen Retorten nur deshalb angewandt worden, weil man die zur Bildung des Schwefelkohlenstoffs nöthige Temperatur überschätzte. Die gusseisernen Retorten von 50 bis 75 mm Wandstärke, welche man jetzt wohl überall anwendet, halten, wenn sie zweckmässig eingemauert sind, so dass sie nicht zu heiss werden können, mehrere Monate, so dass man aus einer Retorte, welche 1000 bis 2000 Kg schwer ist, 20 000 Kg und mehr Schwefelkohlenstoff bereiten kann. Dabei verwandelt sich die Retorte unter erheblicher Vergrösserung des Volumens fast ganz in ein in verdünnter Säure sehr schwer lösliches Schwefeleisen. Bei unzweckmässiger Einmauerung oder schlechter Qualität des Eisens kann aber eine Retorte auch schon in wenigen Tagen unbrauchbar werden.

Grösse, Form und Anzahl der Retorten hat man vielfach verändert; man hat Retorten bis zu 1 m Durchmesser und über 2 m Höhe angewandt und deren 1 bis 4 in einen Ofen eingemauert, aber soviel

[1]) Berthelot, Wagn. Jahresber. 1869, 172; Compt. rend. LXVII, 1251.
[2]) Wagn. Jahresber. 1858, 331.

Verfasser hat in Erfahrung bringen können, stets senkrecht. Geneigt liegende möchten auch zweckmässig sein, horizontale ganz unbrauchbar. Der Durchmesser derselben darf nicht zu gross sein, 0·4 m nicht erheblich übersteigen, weil man sonst die Temperatur am Umfang bis zu schädlicher Höhe steigern muss, um sie im Mittelpunkte hoch genug zu haben; deshalb erscheinen elliptische zweckmässig, wie solche schon Gérard[1]) in Grenelle 1859 beschrieben hat.

Ein erheblicher Fortschritt war es, den Schwefel nicht mehr starr oder flüssig, sondern als Dampf in die Retorte zu der Kohle treten zu lassen, weil man so im Stande ist, einen weniger reinen Schwefel anzuwenden.

Versuche, mit dem Vortheil der eisernen Retorte die Vortheile der gewöhnlichen thönernen Gasretorte zu verbinden, indem man eine eiserne Retorte innen und aussen mit Thon futterte, haben kein gutes Resultat ergeben. Verfasser hält das auch für unmöglich. Weil sich durch die Verwandlung des Eisens in Schwefeleisen das Volumen desselben sehr erheblich vergrössert, so wird, selbst wenn es gelänge eine Thonmasse herzustellen, welche beim Anheizen nicht schon reisst, dies doch unfehlbar schon nach kurzem Betriebe geschehen.

Vielleicht würden gusseiserne emaillirte Retorten dauerhaft sein. Die jetzige Bereitungsweise ist überhaupt noch vieler Verbesserungen sehr bedürftig, sowohl was Ausbeute, Brennmaterialconsum, Abnutzung der Apparate als auch Belästigung der Arbeiter durch Dämpfe und Hitze angeht.

Da Holzkohle und Coke nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, sondern ausser den Aschenbestandtheilen namentlich Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so entstehen noch andere Verbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff, welcher nicht nur die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff dadurch verringert, dass er selbst Schwefel enthält, sondern auch noch dadurch, dass er aus dem Kühlapparat gesättigt mit Schwefelkohlenstoffdampf entweicht. Diese Gasmischung ist höchst übelriechend und belästigend für die Arbeiter und die Nachbarschaft. Der von Deiss[2]) gemachte Vorschlag, diesen Schwefelwasserstoff durch Kalkhydrat zu absorbiren, hat nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

Ausser Schwefelwasserstoff bilden sich noch andere flüchtige Körper, auf welche das für diesen Gesagte grösstentheils mit zutrifft. Ein Theil dieser Gase löst sich in dem condensirten Schwefelkohlenstoff auf und ertheilt ihm einen höchst widerwärtigen Geruch.

Die Menge der Gase nimmt mit dem Gehalt der Kohle an Wasserstoff und Sauerstoff und an Feuchtigkeit sehr zu, es ist deshalb vortheilhaft die Kohle unmittelbar vor dem Einfüllen in die Retorte

---

[1]) Gérard, *Précis de Chimie Industr. par A. Payen.* 4. Aufl. Paris 1859, 128. [2]) Deiss, Bull. Soc. d'Encour. 1863, 717.

auszuglühen oder, wenn dies früher geschehen ist, sie doch in vollkommen geschlossenen Gefässen erkalten zu lassen.

Kurz zusammengefasst kommt es also bei der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs darauf an, eine dichte, also jetzt gusseiserne, Retorte mit recht reiner, d. h. höchst kohlenstoffreicher Holzkohle, oder mit Coke, möglichst gefüllt [1]), sehr gleichmässig bei mittlerer Rothgluth [2]) zu erhalten und die Dämpfe von trockenem Schwefel zu der Kohle treten zu lassen und rechtzeitig die Rückstände der Kohle und des Schwefels aus dem Apparat zu entfernen.

Reinigung. Der so gewonnene Schwefelkohlenstoff, sogenannter roher, findet als solcher keine Anwendung. Er enthält ausser 10 p. C. — oft noch mehr — freien Schwefels Schwefelwasserstoff und jedenfalls noch mehrere Körper, Verbindungen von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche verdienten genau untersucht zu werden. Ohne Annahme solcher Körper wäre die sehr bedeutende Gasentwickelung und der bis 25 p. C. betragende Verlust beim Destilliren des rohen Productes nicht zu erklären.

Durch Destillation allein, selbst wenn man sie 20 Mal wiederholt, erhält man kein reines Product. Als daher Bonière [3]) zur Bereitung von Extracten aus Gewürzen wirklich reinen Schwefelkohlenstoff oder doch solchen, der ohne Rückstand verdampft, nöthig hatte, construirte er einen Rectificationsapparat, in welchem der Schwefelkohlenstoffdampf nach einander Lösungen von Kaliumhydrat und Eisenoxydul- und Kupfersalzen durchstreichen musste.

Seyfferth [4]) erreichte auf Kosten der Quantität ein sehr gutes Product, indem er den Schwefelkohlenstoffdampf durch einen Regen frischen kalten Wassers niederschlug.

Deiss [5]) wendet zu demselben Zwecke Destillation mit Natriumhydrat, Chlorwasser und Chlorkalklösung an. Sidot [6]) empfiehlt Schütteln des rectificirten Schwefelkohlenstoffs mit reinem Quecksilber; Cloëz [7]) Schütteln mit $^1/_2$ p. C. Sublimat und Destilliren mit 2 p. C. farblosen Fettes. Millon endlich, nach einem Berichte von A. Commaille [8]), erstrebt die Reinigung durch Destillation des Schwefelkohlenstoffs mit Kalkhydrat und Aufbewahren über Kupferdrehspänen, ein Verfahren, welches indessen Wittstein [9]) keine befriedigende Ergebnisse lieferte.

Sehr reinen Schwefelkohlenstoff erlangt man durch vielfach wiederholtes Abdestilliren aus reinem Oel; so lange die Reinigung noch nicht vollständig ist, nimmt das Oel einen sehr widerwärtigen Geruch an und wird schwefelhaltig. Dadurch ist auch der Schwefelkohlenstoff

---

1) Vergl. Stein, Pol. Centralbl. 1869, 392. 2) Vergl. Sidot, Compt. rend. LXIX, 1303. 3) Bonière, Wagn. Jahresber. 1860, 446. 4) Seyfferth, Wagn. Jahresber. 1858, 138. 5) Deiss, Wagn. Jahresber. 1861, 162. 6) Sidot, Wagn. Jahresber. 1870, 171; Compt. rend. LXIX, 1305. 7) Cloëz Compt. rend. LXIX, 1356. 8) Commaille, Monit. scientif 1868, 601 9) Wittstein, Pol. Centralbl. 1869, 758.

in viel schlimmeren Ruf gekommen als er verdient. Reiner Schwefelkohlenstoff lässt sich aus dem Oel vollständig wieder austreiben.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs, welche hauptsächlich bei seiner Anwendung in Betracht kommen, sind: sein Lösungsvermögen für Oele, Fette, Harze, Theer, Schwefel, Phosphor etc., seine Schwerlöslichkeit in Wasser (die von Sestini[1]) zu $^1/_{100}$ bestimmt worden ist, bisher für viel geringer gegolten hat), sein hohes Volumgewicht von 1·268, sein niedriger Siedepunkt (46° C.), das hohe Volumgewicht seines Dampfes (38 auf Wasserstoff bezogen), seine niedrige Entzündungstemperatur (die der Verfasser bei 170° C. fand, welche aber wahrscheinlich unter gewissen Umständen noch niedriger liegt), und endlich seine Wirkung auf den thierischen Organismus. Hinsichtlich der letzteren sind sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Während Richter[2]) nach seinen Erfahrungen den schädlichen Einfluss des Schwefelkohlenstoffdampfes auf die Gesundheit gering anschlägt, ist derselbe von anderer Seite auf das Entschiedenste empfunden worden. Bei den Meisten, welche längere Zeit in einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Atmosphäre athmen, stellen sich Kopfweh, Erbrechen, Gliederschmerzen, zumal in den Beinen, und schliesslich eine Abschwächung aller Körper- und Geisteskräfte, namentlich des Gedächtnisses ein. Diese Erscheinungen steigern sich mit der Dauer der Zeit des Athmens und man hat namentlich die Beobachtung gemacht, dass Personen, welche einmal an den Wirkungen des Schwefelkohlenstoffs gelitten haben, eine grosse Empfindlichkeit gegen denselben behalten und an einer eigenthümlichen Körperstimmung, zumal der unteren Extremitäten, die Gegenwart minimaler Quantitäten Schwefelkohlenstoff erkennen, noch ehe sie durch den Geruchssinn auf denselben aufmerksam geworden sind. Als Gegenmittel sind primäres Natrium- sowie Eisencarbonat in Lösung vorgeschlagen worden, allein es braucht kaum erwähnt zu werden, dass eine Sicherung der Gesundheit nur durch die Construction vollkommen luftdichter Apparate und endlich durch gute Ventilation der Werkstätten, in denen Schwefelkohlenstoff verarbeitet wird, zu erreichen ist.

Anwendungen. Die zum Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff beschriebenen und patentirten Apparate lassen sich in zwei Classen eintheilen, je nachdem sie

a. mit dem Streben nach Einfachheit, und

b. mit dem Streben nach Vollkommenheit gebaut sind.

Obgleich das Verfahren unter allen Umständen in den Hauptoperationen dasselbe ist: Verdrängen des Oeles durch Schwefelkohlen-

---

[1]) Sestini, Ber. chem. Ges. 1872, 288; Wagn. Jahresber. 1872, 254.
[2]) Richter, Deutsche Industriez. 1866, 327.

stoff bis zur Erschöpfung, und Wiedergewinnung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Oel sowohl als aus dem Rückstande des fettenthaltenden Rohmaterials durch Destillation, so unterscheiden sich die im Ganzen einfachen Apparate doch sehr erheblich von einander.

Das Verdrängen des Oeles kann von Unten nach Oben geschehen (Deiss), oder umgekehrt von Oben nach Unten (Deprat [1]); die Bewegung des Schwefelkohlenstoffs aus einem niederen Gefässe in ein höher stehendes kann durch directes Pumpen geschehen, wie bei Heyl, oder durch Heben des niederen Gefässes über das andere, wie zuerst bei Deiss, oder durch Wasserdruck, wie bei Löwenberg, oder durch Luftverdünnung, wie bei dem Verfasser, oder auch durch Condensiren in dem höchsten Gefässe, so dass er als Flüssigkeit nur abwärts zu gehen hat, eine Einrichtung, welche ebenfalls bei dem Verfasser getroffen ist.

Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem extrahirten Rückstande kann geschehen mit Wasserdampf von Oben oder von Unten, mit heisser Luft oder auch mit einem Gemisch von Wasserdampf und Luft. Mit kochendem Wasser, wie Manche versucht haben, ist es ganz unmöglich, trotz der grossen Temperaturdifferenz zwischen den Siedepunkten des Schwefelkohlenstoffs und des Wassers.

Das Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus der Oellösung geschieht ohne Ausnahme zuerst mit indirectem Dampf, d. h. durch doppelten Boden oder Schlange, zuletzt mit directem Dampf.

Das Verfahren Lunge's [2]), den Schwefelkohlenstoff dampfförmig in die zu extrahirende Substanz einzubringen, hat zu keinen Ergebnissen geführt, da der von ihm vorgeschlagene Apparat nicht brauchbar ist, und es müssen sich erhebliche Bedenken gegen die Weisheit des preussischen Patentgesetzes erheben, wenn man erfährt, dass derselbe gleichwohl der Einzige ist, welcher in Preussen Patent erhalten hat.

Der Apparat von Löwenberg [3]) ist in hohem Grade complicirt; der Verfasser bedauert auf eine specielle Beschreibung desselben nicht eingehen zu können, da dieselbe ohne Zeichnungen nicht verständlich sein würde.

Während Deiss' Apparat aus nur einem Extractionsgefäss, einem Reservoir und einem Destillirgefäss mit einer Kühlung besteht, bringt Löwenberg nicht weniger als acht Extractionsgefässe, acht verschiedene andere Gefässe, 2 Kühlschlangen, einen Gasometer und zur Bewegung des Schwefelkohlenstoffs zwei Luftpumpen und eine Druckpumpe in Anwendung. Die ungeheure Mühe und die bedeutenden Kosten, welche auf diesen in Hannover patentirten Apparat verwendet wurden, haben keinen Erfolg gehabt und konnten auch keinen haben, nur deshalb,

---

[1]) Deprat, Monit. scientif. 1865, 298. [2]) Lunge, Breslauer Gewerbebl. 1863, Nro. 24; Dingl. pol. J. CLXX, 378; Pol. Centralbl. 1864, 124; Wagn. Jahresber. 1863, 555. [3]) Löwenberg, Mittheil. d. Gewerbevereins in Hannover, 1862, 932; Pol. Centralbl. 1862, 933; Wagn. Jahresber. 1862, 519.

weil **Löwenberg** das Dampfrohr am Boden der Extractionsgefässe münden liess. Das Erwärmen der Gefässe von aussen ist fast ganz ohne Wirkung, weil Saatrückstände, Wolle und dergleichen sehr schlechte Wärmeleiter sind, und die Luftpumpe konnte deshalb auch Nichts nützen. Es kochte wohl der Schwefelkohlenstoff auch im Innersten der ganzen Masse, wenn die Luftpumpe anfing zu wirken, dadurch fiel aber die Temperatur im Innern schnell unter den Gefrierpunkt. Verfasser hat diesen Versuch im Grossen angestellt. Nachdem die Luftpumpe ungefähr eine Stunde im Gang gewesen, fand er die Wolle im Kessel zu einem grossen Klumpen zusammengefroren. Der Versuch verlief in der That genau der Theorie entsprechend.

Um den Schwefelkohlenstoff aus einem Gefäss, welches etwa 250 Kg Raps enthielt, vollständig auszutreiben, genügten **Löwenberg** 12, ja 24 Stunden nicht. Schon nach zwei Stunden ist aber der Rückstand als Viehfutter unbrauchbar.

Die grosse Anzahl der Gefässe erlaubte **Löwenberg** nur ganz concentrirte Oellösungen zu destilliren und alle verschiedenen Operationen gleichzeitig vorzunehmen; der Gasometer diente dazu die aus einem Gefäss ausgepumpte schwefelkohlenstoffhaltige Luft aufzunehmen, um sie später wieder in dasselbe oder ein anderes Gefäss treten zu lassen, je nach Bedarf. Dass es möglich ist, diesen Zweck auch ohne Gasometer zu erreichen, werden wir sogleich sehen.

Um dieselbe Zeit (1862) begann Verfasser die Extraction, zuerst von fettigen Wollabfällen. Er legte den Hauptwerth auf rationelle Arbeit und trachtete erst, nachdem er das Ziel mit complicirten Apparaten erreicht hatte, nach Vereinfachung derselben. Die Schwierigkeit der Extraction besteht hauptsächlich darin, den Schwefelkohlenstoff, welcher die Abfälle benetzt, wenn das Oel entfernt ist, wiederzugewinnen, ohne die Wolle zu gefährden. Heisse trockene Luft macht die Wolle hart und spröde, Dampf verfilzt, aber heisse Luft, wenn sie feucht ist, schadet der Wolle, namentlich gefärbter, nicht. Der Verfasser wandte deshalb eine Mischung von Dampf und Luft an, wodurch ein sehr befriedigendes Resultat erzielt wurde. Natürlich liess er Dampf und Luft am oberen Ende des Kessels in die Wolle eintreten, so dass der specifisch schwere Schwefelkohlenstoff nach unten zur Kühlung entweichen konnte und ein Extractionsgefäss von circa 1 m Höhe in 30 Minuten von Schwefelkohlenstoff befreit war.

Ausserdem ist es dem Verfasser gelungen, das Verfahren soweit zu verbessern, dass gar keine mit Schwefelkohlenstoff beladene Luft mehr entweicht, so dass der Verbrauch von Schwefelkohlenstoff ein sehr geringer ist (auf 100 Kg Wollabfälle 0·25 Kg). Dieses Verfahren, den Schwefelkohlenstoff aus der Luft wiederzugewinnen, hat er auch in anderen Fabriken mit Vortheil eingeführt.

Mit denselben Apparaten hat Verfasser Putzlappen, Raps und Palmkerne extrahirt, versuchsweise auch rohe Wolle, Garn, Ricinussamen, Cocosnüsse, Knochen und noch andere Substanzen.

Bei der sonst üblichen Art, die fettigen Wollabfälle und Putzlappen zu reinigen, wonach sie mit Seife, oder Soda, oder Ammoniak, oder Walkerde gewaschen werden, geht der gesammte Fettgehalt, welcher 25 bis 50 p. C. beträgt, verloren und die sehr unreinen Waschwasser verderben die Bäche und Flüsse; es wäre also auch im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege, wenn die Extraction allgemein eingeführt würde.

In das Jahr 1863 fallen ausserdem die Beschreibungen der Apparate von Bonière[1]) zur Extraction von Olivenpresslingen, sowie des oben besprochenen Apparats von Lunge, der Bericht über Heyl's[2]) Extraction von Rüböl in Stargard und der Bericht Payen's über den Apparat von Moison zur Extraction von Wolle. Der Apparat von Moison[3]) erscheint als eine Nachbildung eines solchen von Deiss[4]). Ein einziges Extractionsgefäss extrahirt von Unten nach Oben; der in der Wolle hängende Schwefelkohlenstoff wird mit warmer Luft abgetrieben. Die so behandelte Wolle wird aber hart und gelb. Daran ist indessen der Schwefelkohlenstoff nur zum Theil schuld, denn Schafwolle wird auch ohne Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vollständig verdorben, wenn sie stundenlang heisser trockner Luft — Moison wendet sie von 70 bis 80° an — ausgesetzt wird[5]).

Auf andere Körper, wie Knochen z. B., welche solche Procedur ertragen können, ist das Verfahren wohl eher anwendbar, aber immer kostspielig, da man wegen der geringen Volumwärme der Luft sehr grosse Mengen derselben anwenden muss. Steigert man die Temperatur der Luft über 100°, so ist die Sache sehr feuergefährlich. Obgleich, wie bemerkt, nach des Verf. Versuchen die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes in Glasgefässen bei 170° C. liegt, so erfolgte doch bei gänzlicher Abwesenheit von Feuchtigkeit in den nur auf 130° erwärmten Körpern Selbstentzündung, als er im Grossen versuchte, eine Art Palmkerne, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht extrahirt werden konnten, nach dem Verfahren von Deiss zu behandeln.

Im Jahre 1864 erstattete Barreswil einen günstigen Bericht

---

[1]) Bonière, Génie industriel, Mai 1863, 259; Dingl. pol. J. CLIX, 69; Wagn. Jahresber. 1863, 562. [2]) Heyl, Polyt. Centratbl. 1864, 414. [3]) Payen, Annales du Conservatoire des arts et métiers III, 55; Dingl. pol. J. CLXX. 290; Chem. Centralbl. 1864, 330. [4]) Deiss, Wagn. Jahresber. 1857, 108. [5]) Die Angabe von E. Jacobson (Industriebl. 1867, 77), dass in Belgien die Entfettung ordinärer überseeischer Wolle mittelst Schwefelkohlenstoff allgemein ausgeführt werde, beruht unzweifelhaft auf einem Irrthum. Eine Fabrik zu Elbeuf, welche nach dem oben beschriebenen Verfahren von Moison arbeitete, musste nach 18 Monaten den Betrieb einstellen. Vergl. briefl. Mittheil. von Hartmann an Wagner, Wagn. Jahresber. 1860, 617.

über Piver's Anwendung von Millon's Verfahren, den Duft der Blumen mittelst Schwefelkohlenstoff zu extrahiren [1]).

Im Jahre 1865 strengte Deiss [2]) einen Process an gegen Deprat, welcher trotz Deiss' Patent die Extraction von Olivenpresslingen begonnen hatte. Deiss verlor bei dem Gerichte in Aix; er wurde abgewiesen, weil das Gericht Deprat's Behauptungen gelten liess, dass sein Apparat verschieden von dem Deiss'schen sei, dass Deiss seinen eigenen Apparat nicht einmal selbst erfunden habe, sondern dass ein solcher schon 1850 von Payen öffentlich beschrieben worden sei. Trotz der für Deiss günstigen Zeugnisse von Barral, Dumas und Payen [3]), welche ihn für den intellectuellen Urheber der Schwefelkohlenindustrie erklärten, wurde 1856 in Toulon in zweiter Instanz das Urtheil des Gerichtshofs in Aix bestätigt und Deiss hat seitdem aufgehört für Frankreich monopolisirt zu sein.

In Deutschland hat in den letzten zehn Jahren Heyl in Berlin sich am meisten um die Verbreitung der Extraction mit Schwefelkohlenstoff bemüht; ausser seiner eigenen Fabrik in Berlin hat er noch vier Fabriken auswärts eingerichtet, welche von Anderen betrieben werden.

Heyl's Apparat, welcher wie der Löwenberg'sche ziemlich complicirt ist, hat acht Extractionsgefässe von Gusseisen. Dieselben sind zum Zwecke des Entleerens zum Kippen eingerichtet. Weil dabei sämmtliche Rohre abgeschraubt werden müssen, so ist es, da die Rohre im Innern stets mit Schwefelkohlenstoff benetzt sind, nicht zu vermeiden, dass die damit betrauten Arbeiter fortwährend dem Einathmen geringer Mengen von Schwefelkohlenstoffdampf ausgesetzt sind. Auch der Verschluss der Gefässe lässt Vieles zu wünschen übrig. Die Deckel der Extractionsgefässe werden nämlich durch 12 Klammerschrauben aufgepresst, welche eine zwischen den Metallflächen liegende Hanfflechte zusammendrücken; auf diese Weise sind die Gefässe wohl dicht für Wasserdampf, aber durchaus nicht für Schwefelkohlenstoff und Luft. Damit nun die Luft in der Fabrik nicht allzu sehr mit Schwefelkohlenstoffdampf beladen wird, ist ein am höchsten Punkte des Deckels befindlicher Hahn, welcher mit einem ins Freie führenden Rohre verbunden ist, stets offen, so dass im Gefäss nicht der geringste Druck entstehen kann. Dieser Lufthahn wird nur geschlossen während des Abtreibens des betreffenden Extractionsgefässes. Dass dadurch ein erheblicher Verlust an Schwefelkohlenstoff entsteht, giebt sich an der Mündung des Rohres direct zu erkennen.

Die Extraction selbst geschieht rationell in der Art, dass der Schwefelkohlenstoff in ein Extractionsgefäss unten eintritt, nachdem

[1]) Barreswil, Ann. du Cons. des arts et métiers IV, 273. [2]) Dieudonné, Monit. scientif. 1865, 298; Wagn. Jahresber. 1865, 559. [3]) Monit. scientif. 1866, 329; Wagn. Jahresber. 1866, 486.

er die Saat durchströmt hat, oben abfliesst, um in das folgende Extractionsgefäss unten einzudringen und so weiter. Aus dem letzten fliesst eine sehr concentrirte Oellösung ab. Da die Gefässe indessen wegen des mangelhaften Deckelverschlusses keinen Druck vertragen, so geht die Bewegung der Flüssigkeit sehr langsam von Statten und bei der geringsten Stockung fliesst ein Gefäss über. Um das zu vermeiden, ist sehr viel Aufmerksamkeit nothwendig.

In Deutschland wurde der Schwefelkohlenstoff früher vorzugsweise zur Extraction des Rapses benutzt. Im Jahre 1868 hat sich der Verfasser mit Versuchen im Grossen beschäftigt, die Pressrückstände einer Oelfabrik, welche Palmkerne verarbeitete, zu extrahiren. Diese Rückstände enthielten noch 25 p. C. Oel, so dass diese Fabrikation eine lohnende zu werden versprach.

Gleich beim Beginn der Arbeit stellte sich heraus, dass der grösste Werth auf die Art der Zerkleinerung zu legen ist. Die Früchte dürfen nicht, wie dies zum Pressen am vortheilhaftesten ist, in einen mehlartigen Zustand gebracht werden, sondern am besten in einen wolligen, so dass die ursprüngliche Structur möglichst zerstört, aber der Zusammenhang der Theile nicht ganz aufgehoben ist, damit sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch der Dampf überall durchdringen kann. Mehl lässt wohl den Schwefelkohlenstoff durch, aber nachher keinen Dampf.

Bei Raps, Rübsen und dergleichen kleinen Samen gelingt dies mittelst einfachen Passirens durch eine Quetsche, wie sie in jeder Oelmühle vorhanden ist, bei Palmkernen stösst man indessen auf grössere Schwierigkeiten. Früher liess man die Kerne vier Zerkleinerungsmaschinen hinter einander durchlaufen: zuerst ein sehr grob geriffeltes Walzwerk, dann eine excentrische Mühle, dann noch zwei Paar Quetschwalzen; aber selbst das so mühevoll gewonnene Schrot ist nicht von der besten Beschaffenheit, es enthält einerseits zu viel Mehl, andererseits fast 10 p. C. Stückchen [1]), welche, da ihre Structur unverändert ist, das Fett nur schwierig abgeben und deshalb ein langsames Extrahiren bedingen.

Neuerdings erlangt Verfasser ein ganz vorzügliches, wolliges Schrot mit Hülfe von nur zwei Walzwerken, welche er jedoch zu diesem Zwecke besonders construirt hat, und mit denen er in zehn Stunden über 5000 Kg Kerne zerkleinert.

Schliesslich sei es noch gestattet, die Extractionsvorrichtungen etwas eingehender zu beschreiben, welche Verfasser — in der Fabrik der Gebr. Braun, Moabit bei Berlin — anwendet, um in 12 Arbeitsstunden 5000 Kg Palmkerne zu extrahiren. Dieselben bestehen aus: 1) einem liegenden cylindrischen Reservoir, welches das ganze in Arbeit

---

[1]) Diese Stückchen werden zum Verfälschen des Pfeffers und anderer Gewürze benutzt, deren Structur sie täuschend wiedergeben.

befindliche Quantum Schwefelkohlenstoff, das höchstens 10 000 Kg beträgt, aufnehmen kann, 2) 3) 4) 5) vier Gefässen von ähnlicher Form und zusammen von dem Inhalte des Reservoirs 1), 6) 7) zwei Destillirgefässen, jedes mit einer Kühlschlange, 8) einer Luftpumpe, 9) 10) 11) 12) 13) 14) sechs Extractionsgefässen (aufrechtstehenden Cylindern). Ein Gasometer ist nicht vorhanden.

Sämmtliche Gefässe sind von Eisenblech dicht genietet und luftdicht verschlossen. Die Extractionsgefässe sind 1·1 m hoch, 0·7 m weit und fassen jedes 250 Kg gequetschte Saat in festgestampftem Zustande.

Die Extractionsgefässe werden, abweichend von denen anderer Fabriken, in der Weise entleert, dass der untere Siebboden an einer daran befindlichen Stange mit Hilfe einer fahrbaren Winde mit dem ganzen Inhalte gehoben wird. Diese Entleerungsmethode ist weitaus die schnellste und bequemste, die Operation dauert nur zwei Minuten. Ausserdem sind die Extractionsgefässe dadurch bemerkenswerth, dass der Deckel durch nur Eine Schraube aufgedrückt wird (und doch luftdicht schliesst), wodurch es möglich wird, in weniger als einer Minute den Deckel zu öffnen und zu schliessen.

Alle Gefässe sind durch Hähne und feste Röhren unter einander verbunden. Die Extractionsgefässe, die Destillirgefässe und die Kühlschlangen stehen zu ebener Erde, drei der kleineren Reservoire liegen etwa 1 m tiefer, das vierte 3 m höher. Das grosse Reservoir liegt tiefer als die drei kleineren. Die Bewegung der Flüssigkeiten wird durch die Luftpumpe vermittelt, indem jedes Gefäss mit der Saug- und der Druckseite derselben verbunden werden kann.

Der Gang der Arbeit ist nun folgender:

Beim Beginn ist aller Schwefelkohlenstoff im grossen Reservoir (1). Nachdem die Extractionsgefässe (9, 10, 11, 12, 13, 14) mit Saat gefüllt sind, wird die Luft aus dem hochliegenden Reservoir (2) in das grosse Reservoir (1) gepumpt, so dass bei geöffnetem Hahn sich das obere (2) mit Schwefelkohlenstoff füllt. Alsdann wird die Luft aus den ersten vier Extractionsgefässen (9, 10, 11, 12) und dem ersten (3) der drei kleinen unteren Reservoire in das grosse (1) und das obere (2) gepumpt; man lässt den Schwefelkohlenstoff aus dem oberen (2) in das erste Extractionsgefäss (9) am Boden eintreten und wenn dies voll ist überfliessen nach dem Boden des zweiten (10), das zweite (10) überfliessen nach dem Boden des dritten (11), das dritte (11) überfliessen nach dem Boden des vierten (12) und das vierte (12) endlich überfliessen nach dem ersten kleinen unteren Reservoir (3). Ehe dieses Ueberfliessen nach dem Reservoir (3) stattfindet, ist aber das obere kleine Reservoir (2) leer geworden und muss, wie beim Beginn der Arbeit, aus dem grossen (1) gefüllt werden. Ist dieses geschehen, so lässt man den Schwefelkohlenstoff auf dem beschriebenen Wege weiter fliessen, bis eine aus dem

ersten Extractionsgefäss (9) oben genommene Probe Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand verdampft. Alsdann unterbricht man den Zufluss des Schwefelkohlenstoffs zu (9) und den Abfluss von (12) nach (3) und stellt die Hähne so, dass der Schwefelkohlenstoff von (2) nach (10) unten, von (10) oben nach (11) unten, von (11) oben nach (12) unten, von (12) oben nach (13) unten und von (13) oben nach (3) fliesst. Zu gleicher Zeit wird das zweite kleinere untere Reservoir (4) und durch die eine Schlange das zweite Destillirgefäss (7) luftleer gemacht und mit einem unten an (9) angebrachten Hahne verbunden und ein oben an (9) befindlicher Dampfhahn langsam geöffnet. Der Dampf treibt den fast reinen Schwefelkohlenstoff vor sich her nach (6), wo er sich zuerst sammelt und durch den nachher immer wärmer kommenden Dampf destillirt und so nach (4) getrieben wird. In 40 Minuten ist bei der angegebenen Einrichtung jede Spur Schwefelkohlenstoff aus der Saat entfernt, so dass man beim Oeffnen von (9) nur den reinen Saatgeruch empfindet. Natürlicherweise werden vorher die Hähne geschlossen.

Noch ehe der Schwefelkohlenstoff aus (9) vollständig vertrieben ist, ist aus (10) das Oel extrahirt und die Hähne an (10) werden gestellt wie vorher an (9) und beide Extractionsgefässe haben gleichzeitig Dampf und destilliren in denselben Kessel und dieselbe Schlange. Dies wiederholt sich später fortwährend und so ist es möglich, in 12 Stunden 20 bis 24 Extractionsgefässe zu entleeren.

Die concentrirte Oellösung, welche sich in (3) sammelt, wird durch Saugen und Drücken in das Destillirgefäss (6) gebracht und hier destillirt. Der Schwefelkohlenstoffdampf geht durch die Kühlschlange nach (5), wo er natürlich flüssig anlangt. Von (5) lässt man ihn nach (1) fliessen. Den Schwefelkohlenstoff aus (3) lässt man ebenfalls nach dem tiefer liegenden (1) fliessen. Eine besondere Einrichtung ermöglicht es, keine schwefelkohlenstoffhaltige Luft weglassen zu müssen und macht auch ein Gasometer überflüssig. Verfasser extrahirt seit 10 Jahren ohne schwefelkohlenstoffhaltige Luft aus dem Apparat zu lassen und seit 5 Jahren ohne Gasometer. Dadurch ist es ihm gelungen, den Verbrauch an Schwefelkohlenstoff auf $^3/_4$ p. C. des gewonnenen Oels herunterzubringen.

Schliesslich wollen wir an dieser Stelle noch auf einige Publicationen hinweisen, welche die Extraction von Fettsubstanzen mittelst Schwefelkohlenstoff und deren weitere Verarbeitung zum Gegenstande haben. Hierher gehören zunächst schon 1865 veröffentlichte Bemerkungen von Dullo[1]), welcher die Schwefelkohlenstoffextraction von Oelsaaten als eine ephemere Erscheinung am industriellen Himmel betrachtete, eine Auffassung, welche schon damals[2]) bezweifelt, wie aus der vorstehenden Skizze ersichtlich, sich nicht bestätigt hat; ferner

[1]) Dullo, Dingl. pol. J. CLXXVIII, 258; Wagn. Jahresber. 1865, 559.
[2]) Vergl. Rud. Wagner, Wagn. Jahresber. 1865. 559.

Aufsätze von Hädicke[1]) und von Fischer[2]) und endlich noch jüngst ein Bericht von H. Schwarz[3]) über den Extractionsapparat von van Hächt, welcher in Molenbeck-St. Jean bei Brüssel arbeitet und von dem ein Modell in Wien ausgestellt war. Ueber die harzartigen Substanzen und Metallverbindungen, welche der Schwefelkohlenstoff neben den Fettkörpern aus den Samen aufnimmt, und über die Entfernung dieser Substanzen aus dem Oele haben Giseke[4]) in Fiume und Richter[5]) und früher schon R. Wagner in der Würzburger Wochenschrift[6]) Mittheilungen gemacht.

Als nach Eröffnung der Petroleumquellen in Amerika das grosse Quantum der darin enthaltenen leichtflüchtigen Körper eine Verwendung suchte, lag es nahe, denselben statt des Schwefelkohlenstoffs zum Extrahiren zu verwerthen. Ein solches Verfahren ist in Frankreich von Richardson, Irvine und Lundy[7]) patentirt worden. Verfasser selbst hat von 1864 bis 1866 mit solchen Körpern in seiner Fabrik in Melsungen Wollabfälle extrahirt und dabei die Erfahrung gemacht, dass das Lösungsvermögen derselben für unverändertes Fett nicht nur sehr viel geringer ist, als das des Schwefelkohlenstoffs; sondern dass manche Arten Abfälle, namentlich solche, welche feucht gelegen hatten oder sehr alt waren, klebriges Fett enthielten, die aber mit Schwefelkohlenstoff noch recht gut zu reinigen waren, sich nicht bearbeiten liessen. Der Verfasser ist deshalb wieder zum Schwefelkohlenstoff zurückgekehrt.

Vohl[8]), ein anderes Ziel als der Verfasser verfolgend, nämlich die Gewinnung einer möglichst reinen Fettsubstanz aus den Samen, hält dagegen die Anwendung des leicht flüchtigen Petroleumkörpers, den er mit dem Namen „Canadol" bezeichnet, gerade weil derselbe keine Harze löst, für ganz besonders zweckmässig und hat denselben zumal auch für die Extraction von Cacaobohnen empfohlen[9]). In der That hat sich auch Hirzel[10]) um dieselbe Zeit die Anwendung der leichtflüchtigen Petroleumkörper für die Zwecke der Fettextraction in verschiedenen Ländern patentiren lassen und auch noch während des letzten Jahres haben sich einerseits J. de Hall[11]) und andererseits Jean[12]) für die Verwendung dieses Körpers zum Extrahiren der rohen Wolle ausgesprochen. Die Ansichten über die Vortheile des Kohlenwasserstoffs dem Schwefelkohlenstoff gegenüber werden indessen keineswegs allgemein getheilt, und es

[1]) Hädicke, Dingl. pol. J. CCI, 427. [2]) Fischer, Dingl. pol. J. CCV, 274. [3]) Schwarz, Wiener officieller Ausstellungsber. Fettwaaren 3. [4]) Giseke, Wagn. Jahresber. 1865, 558. [5]) Richter, Jacobsen's Repertor. 1866, I, 22. [6]) Würzburger Wochenschrift 1864, 292; Wagn. Jahresber. 1864, 489. [7]) Richardson, Irvine u. Lundy, Gén. indust. Aug. 1864, 109. [8]) Vohl, Dingl. pol. J. CLXXXII, 319. [9]) Vohl, Dingl. pol. J. CCI, 165, 171. [10]) Hirzel, Hirzel u. Gretschel's Jahrb. d. Erfind. 1867, II, 277. [11]) de Hall, Deutsche Industriez. 1873, 35. [12]) Jean, Monit. de la Teint. 1873, XVII, 142.

haben sich zumal Richter[1]) und auch Kurtz[2]) sehr bestimmt gegen Vohl ausgesprochen. Ausser Petroleum sind auch noch andere flüchtige Substanzen statt des Schwefelkohlenstoffs als Extractionsmittel vorgeschlagen worden. So hat unter Anderen Richter Fuselöl als solches empfohlen und sich die Anwendung desselben zur Entfettung der Wolle in Preussen patentiren lassen. Ueber die Vortheile und Nachtheile dieses Verfahrens haben Jacobsen[3]) und Rühlmann[4]) ihre Ansichten ausgetauscht. Auf ein Verfahren, Wolle und andere Stoffe mit Aether zu extrahiren, hat Verfasser am 3. Dec. 1874 in Preussen ein Patent erhalten.

Schliesslich sei hier noch einiger Vorschläge zu weiteren Anwendungen des Schwefelkohlenstoffs erwähnt, welche bis jetzt zu erheblichen Ergebnissen nicht geführt haben.

Schon oben ist der Versuche Seyfferth's gedacht worden, eine Schwefelkohlenstoff-Dampfmaschine zu construiren; diese Versuche sind neuerdings in Amerika von Ellis[5]) und Anderen wieder aufgenommen worden und nach den Berichten amerikanischer Zeitungen[6]) von einem gewissen Erfolge gekrönt gewesen.

Wegen seiner giftigen Eigenschaften wird der Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung der Ratten von Cloëz[7]), der Motten von Varrentrapp[8]) empfohlen.

Die übrigen Vorschläge, welche man zur Anwendung des Schwefelkohlenstoffs gemacht hat, gründen sich fast alle auf seine Eigenschaften als Lösungsmittel. Eine eingehende Untersuchung dieser Eigenschaften ist von Gore[9]) veröffentlicht worden. — H. Schwarz[10]) macht darauf aufmerksam, dass der Schwefelkohlenstoff Kaliumcyanid auflöst, während Kaliumcyanat und Kaliumcarbonat in demselben unlöslich sind, dass man daher aus dem nach dem Liebig'schen Verfahren dargestellten Salze mittelst Schwefelkohlenstoff mit Leichtigkeit reines Kaliumcyanid erhalten kann. — Bolley[11]) empfiehlt eine Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff als einen trefflichen Firniss für Landkarten, Etiquetten und dergleichen. In ähnlicher Weise hat man eine Lösung von Wachs in Schwefelkohlenstoff bei der Fabrikation des Wachspapiers mit Nutzen verwendet[12]).

Es ist bekannt, dass sich feste Fette weit weniger leicht in Schwefelkohlenstoff lösen, als flüssige, mit denen er sich in jedem Verhältnisse

---

1) Richter, Dingl. pol. J. CLXXXIII, 254. 2) Kurtz, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 362. 3) Jacobsen, Industriebl. 1867, 77. 4) Rühlmann, Mittheil. d. Hannov. Gewerbever. 1868, 265. 5) Ellis, Scientif. American Jan. 1872, 31. 6) Dingl. pol. J. CCVIII, 234. 7) Cloëz, Compt. rend. LXIII, 85. 8) Varrentrapp, Mittheil. des Gewerbever. des Herzogth. Braunschw. 1865, 73. 9) Gore, Phil. Mag. [4] XXX, 414. 10) Schwarz, Wagn. Jahresber. 1863, 332. 11) Bolley, Wagn. Jahresber. 1860, 552. 12) Arch. f. Pharm. [2] CXCVII, 82.

mischt; auf diese Beobachtung gründet sich der erst jüngst noch von Deiss[1]) gemachte Vorschlag, dem zu pressenden Stearin eine kleine Menge Schwefelkohlenstoff zuzusetzen, um hierdurch die Trennung des Oleins zu erleichtern. — Auch analytischen Zwecken hat man die Lösekraft des Schwefelkohlenstoffs dienstbar zu machen gesucht. So hat schon Berjot[2]) vor mehr als zehn Jahren einen Apparat (Oleometer) für die Bestimmung des Oelgehalts der Samen vorgeschlagen, in welchem die Oelsubstanz mittelst Schwefelkohlenstoff extrahirt wird. Mit grösserem Vortheil wird diese für die Oelfabrikation mittelst Schwefelkohlenstoff nicht unwichtige Bestimmung in einem von Vohl[3]) benutzten Apparat ausgeführt, in dem man ebenfalls Schwefelkohlenstoff als Extractionsmittel anwenden kann, obwohl Vohl dem Canadol für diesen Zweck den Vorzug giebt. Verfasser bedient sich zu dem Ende eines einfachen Stöpselglases, in welchem der zerquetschte Samen mit einer genau gewogenen Menge Schwefelkohlenstoff längere Zeit in Berührung bleibt. Ein aliquoter Theil der gewonnenen Lösung wird verdampft und aus dem gewogenen Rückstand der Oelgehalt berechnet. — Die Löslichkeit des Jods in Schwefelkohlenstoff einerseits und die Unlöslichkeit des Wassers in demselben andererseits gestatten eine Trennung beider Substanzen. Diese Trennung haben fast gleichzeitig, aber unabhängig von einander, Wanklyn[4]) und Tissandier[5]) für die Bestimmung des Wassergehaltes im Jod des Handels benutzt. — Geringeren Erfolges sind die Versuche gewesen, den Schwefelkohlenstoff für die Zwecke der Alkoholometrie zu verwerthen. Mit absolutem Alkohol mischt sich derselbe in jedem Verhältnisse, während verdünnter Alkohol nur eine begrenzte Menge löst und zwar um so weniger, je grösser die Verdünnung ist. Lässt man Schwefelkohlenstoff zu Weingeist fliessen, so trübt sich die Flüssigkeit in dem Augenblick, in welchem das Lösungsvermögen des Alkohols erschöpft ist, kennt man das Lösungsvermögen des Weingeist von verschiedenem Alkoholgehalt, so lässt sich aus der Bestimmung der Schwefelkohlenstoffmenge, welche sich in einem Weingeist löst, der Procentgehalt desselben an absolutem Alkohol berechnen. Diese ganz sinnreiche Methode, welche von Tuchschmidt und Follenius[6]) angegeben worden ist, dürfte indessen dem gewöhnlichen Alkoholometer schwerlich den Rang ablaufen.

Dass man den Schwefelkohlenstoff zum Extrahiren des Schwefels aus den Schwefelerzen anzuwenden versucht hat, ist bereits in einem früheren Abschnitte dieses Berichts (vergl. S. 151) erwähnt worden. — Auch die Löslichkeit des gewöhnlichen Phosphors in Schwefelkohlenstoff

---

1) Deiss, Bull. Soc. chim. 1873, XX, 237. 2) Berjot, Bull. chim. appl. 1860, 453. 3) Vohl, Wagn. Jahresber. 1871, 675. 4) Wanklyn, Mech. Mag. April 1872, 320. 5) Tissandier, Monit. scientif. 1872, 90. 6) Tuchschmidt u. Follenius, Ber. Chem. Ges. 1871, 583.

— auf welcher bekanntlich die Reinigung des amorphen Phosphors von gewöhnlichem beruht — ist man für die Praxis auszubeuten bestrebt gewesen.

Jedermann erinnert sich des hübschen Vorlesungsversuchs, die Entzündlichkeit des Phosphors durch das freiwillige Verdampfen einer Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff zu zeigen. Diese Schwefelkohlenstofflösung des Phosphors ist schon vor Jahren für die Füllung von Bomben vorgeschlagen worden, welche, auf das Deck eines Schiffes geworfen, das Holzwerk entzünden sollen. Neuerdings hat man gefunden, dass eine solche Lösung auch als Feuerzeug benutzt werden kann und ist für diese Entdeckung sogar von F. Louis in Paris (durch T. H. Warrington [1]) in England ein Patent genommen worden.

Noch ein anderer Vorlesungsversuch ist im Dienste der Industrie ausgebeutet worden. In Ermangelung des Sonnenlichtes lässt sich das intensive Licht, welches die Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase entwickelt, zur Entzündung von Chlorknallgas benutzen. Die kräftige chemische Wirkung dieses Lichtes ist Veranlassung gewesen, dasselbe für photographische Zwecke zu versuchen. Dieser Gegenstand ist mit Erfolg von Eug. Sell [2]) bearbeitet worden, der sich eine Stickstoffoxyd-Schwefelkohlenstofflampe für photographische Aufnahmen in England hat patentiren lassen. Aehnliche Versuche sind später von Delachanal und Mermet [3]) ausgeführt worden.

Endlich darf hier noch an die leichte Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Chlorkohlenstoff, CCl_4, erinnert werden, auf welche A. W. Hofmann in seinem Berichte über die Londoner Ausstellung (Reports by the Juries, 93) bereits hingewiesen hat. Letzterer bildet sich nach Kolbe [4]) aus einem Gemenge von Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf, welches durch eine glühende Porcellanröhre geleitet wird, oder nach Hofmann [5]) bei mässiger Temperatur, wenn Chlor- und Schwefelkohlenstoff in Antimonpentachlorid zusammentreffen. Der Vierfach-Chlorkohlenstoff ist offenbar ein Körper, dem eine industrielle Zukunft bevorsteht. Schon hat man angefangen, den Sesquichlorkohlenstoff, in welchen sich der Vierfach-Chlorkohlenstoff beim Durchtreiben durch eine glühende Röhre verwandelt, in den tinctorialen Industrien als Oxydationsmittel zu verwerthen.

---

[1]) Warrington, Ber. Chem. Ges. 1872, 733. [2]) Sell, Engl. Pat. Nro. 3288, 10. Oct. 1873; Ber. Chem. Ges. 1874, 1522. [3]) Delachanal u. Mermet, Compt. rend. LXXIX, 9. Nov. 1874, 1028. [4]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. XLV, 41, LIV, 145. [5]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV, 264.

Auszeichnungen für Schwefelkohlenstoff auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Italien.

Coen, Fortunato e Co.	*Pisa.*	[35 u. 146]	Seife und Schwefelkohlenstoff.
Sarlin, L. figlio e Co.	*Bari.*	[41]	Schwefelkohlenstoff, Seife und Oele.

Cyanverbindungen.

Von Dr. **Emil Meyer**,
Fabrikdirector in Berlin.

In Bezug auf die Industrie der Cyanverbindungen ist in der Zeit zwischen den beiden letzten Weltausstellungen eine hervorragende, irgendwie umgestaltend wirkende Veränderung nicht bekannt geworden, so dass für diesen Theil der chemischen Technik nach jeder Richtung hin die bisherigen bekannten Verhältnisse als maassgebend angenommen werden können. Das Hauptfabrikat dieser Gruppe, das gelbe Blutlaugensalz, bildet noch immer den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen cyanhaltenden Verbindungen und findet als solches direct oder indirect zur Hervorbringung von blauen Farben bei den verschiedensten Industriezweigen mannichfaltige Verwendung. Die Fortschritte in der Fabrikation der Anilinfarben und des Ultramarins, sowie die in neuerer Zeit niedrigen und in Folge der geregelten Handelsverbindungen weniger schwankenden Preise des Indigos haben noch mehr wie in früheren Jahren dazu beigetragen, die Anwendung des Berlinerblaues zu verringern und den Preis des Blutlaugensalzes auf einen so niedrigen Stand herabzudrücken, dass dessen Fabrikation als nicht lohnend von vielen alten und bewährten Industriellen bedeutend eingeschränkt, ja theilweise ganz aufgegeben wurde. Ausserdem hat die Nachfrage seitens der Fabrikanten von künstlichen Düngstoffen den Werth der thierischen Abfälle immer mehr erhöht und dadurch die Fabrikation des Cyans noch schwieriger gemacht. Die überraschend plötzlich in den Jahren 1871 und 1872 vorübergehend eingetretene aussergewöhnliche Preissteigerung (die für gelbes Blutlaugensalz circa 80 p.C., für rothes fast 100 p.C. betrug) war die Folge eines ganz bedeutenden Bedarfs in der Färberei von gewissen schwarzen Seidenstoffen (die einen Beisatz von Cyanfarben erfordern); theilweise wurde sie auch herbeigeführt durch die hohen Preise von Horn, Potasche und durch die damals allgemeine Wertherhöhung aller Bedürfnisse. Jedoch folgten

der kurzen Dauer dieses Aufblühens sehr bald noch ungünstigere Verhältnisse, als sie vorher bestanden hatten.

Die zahlreichen, in früherer Zeit vorgeschlagenen neuen Methoden zur Darstellung der Cyanverbindungen, namentlich solche Methoden, die den Stickstoff aus anderen als aus thierischen Quellen entnehmen, haben keinen so einflussreichen Eingang in die Praxis gefunden, und werden, so weit uns bekannt, nirgends in solchem Maasstabe benutzt, dass man daraus eine Umgestaltung der ganzen Industrie ableiten könnte. Das Verfahren von Possoz und Boissière[1]) und Anderen, den Stickstoff der Luft, theilweise unter Anwendung von Baryt, in Cyan überzuführen, harrt noch der technisch gewinnbringenden Lösung und ist selbst noch nicht bis zu dem fast wichtigeren Punkte gelangt, die Gewinnung des Ammoniaks auf diesem Wege zu ermöglichen.

Das andere von Gélis[2]) vorgeschlagene Verfahren, mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak die Cyanverbindungen herzustellen, gestattet wohl die Fabrikation von Schwefelcyan-, aber nicht die technisch vortheilhafte Ueberführung der letzteren in Ferrocyanverbindungen. Nur dann, wenn es möglich wäre, das Schwefelcyankalium anders, als auf feurig-flüssigem Wege zu zerlegen und in Ferrocyankalium umzusetzen, hätte das Verfahren Bedeutung. Das von Gélis angegebene Schmelzen des Schwefelcyankaliums mit Eisen gelingt nicht in befriedigender Weise. Ein grosser Theil des Cyans zersetzt sich während des Glühens durch den Sauerstoff, der in dem zur Reduction dienenden metallischen Eisen stets enthalten ist und nur ein kleiner Theil bildet Cyankalium, das jedoch mit einem grossen Ueberschuss von Schwefeleisen gemengt, nach dem Erkalten eine rohe Masse bildet, welche nicht gehaltreicher und nicht billiger ist, als die nach dem alten Verfahren gewonnene Schmelze, deren Ueberführung in Ferrocyankalium überdies die gleiche umständliche Behandlung erfordert. Es bildet hier das Schwefelcyankalium gewissermaassen einen Rohstoff, bei dem analog wie bei thierischen Stoffen nur der hohe Gehalt an Stickstoff zur Geltung kommt, gleichzeitig jedoch der vorhandene Schwefel anderweitige Nachtheile herbeiführt.

Der Einfluss, welchen hoher Stickstoffgehalt auf eine günstige Cyanbildung ausübt, hat (nachdem viel früher schon Karmrodt[3]) zur besseren Ausnutzung das aus den Thierstoffen entwickelte Ammoniak durch Leiten über glühenden Coke in Cyan überzuführen gesucht hat) später Fleck[4]) veranlasst, das Eintragen von Ammoniaksalzen in die schmelzende Potasche statt der Thierstoffe zu empfehlen. Es ist jedoch aus den mangelnden Erfolgen zu entnehmen, dass der hohe Gehalt

[1]) Possoz u. Boissière, Journ. of arts, London 1845, 380. [2]) Gélis, Wagn. Jahresber. 1863, 321; Monit. scientif. 1864, 269. Vergl. auch A. W. Hofmann, Reports by the Juries, 62. [3]) Karmrodt, Verhandl. Gewerbefleiss 1857, 153; Wagn. Jahresber. 1857, 139. [4]) Fleck, Dingl. pol. J. CLXIX, 209.

dieser Rohstoffe an Stickstoff nicht eine so bedeutende Steigerung der Cyanbildung hervorgerufen habe, um das theuere Material und die anderweitigen Nachtheile zu ersetzen.

Trotzdem bleibt die billige Ueberführung der Schwefelcyan- in Ferrocyanverbindungen noch eine Aufgabe, deren Lösung lohnend und von grosser Wichtigkeit wäre, da erstere von der Gasindustrie in ganz bedeutender Menge aus einem anderen Rohstoffe zur Verfügung gestellt werden. Bei der Leuchtgasfabrikation wird bekanntlich der Stickstoff der Steinkohle grösstentheils in Ammoniak und zum Theil wahrscheinlich das letztere durch den Einfluss der glühenden Retortenwände in Cyanammonium umgewandelt [1]). Dieses setzt sich mit dem gleichzeitig und in grosser Menge auftretenden Schwefelammonium sehr leicht in die entsprechende Rhodanverbindung um, die sich im Condensationswasser und in der trockenen (Eisenoxyd haltenden) Reinigungsmasse in grosser Menge vorfindet. Die Verarbeitung der sogenannten Laming'schen Masse, die ausser Schwefelcyanammonium noch Berlinerblau enthält, auf Cyanverbindungen hat nun auch seit dem Vorgange von Gautier-Bouchard [2]) in Aubervillier mehr Verbreitung gefunden und auch auf der Wiener Ausstellung mehrere Vertreter gehabt (Seybel & Wagenmann, Kunheim & Co.), ohne dass jedoch namhafte materielle Resultate als daraus folgend hervorzuheben wären. Von den Stoffen, die in der zur Gasreinigung unbrauchbar gewordenen Masse als weiter verwerthbar vorhanden sind, ist neben den Cyanverbindungen auch noch schwefelsaures Ammonium und Schwefel in der Regel Gegenstand der technischen Verarbeitung und deshalb neben der letzteren die Zersetzung der Cyaneisenverbindungen häufig eine sehr umständliche und wenig lohnende Operation. Der zur Aufschliessung angewandte Kalk führt neben der Ferrocyanverbindung so grosse Mengen Schwefel in Lösung, liefert ausserdem, ohne die Rückstände an Cyan zu erschöpfen, so verdünnte Laugen, dass die Umwandlung der letzteren in Blutlaugensalz mehr Kalisalz und mehr Brennmaterial erfordert, als den Erfolgen entspricht.

Anders jedoch würde sich die Ferrocyangewinnung aus dem Leuchtgase gestalten, wenn die in der Reinigungsmasse vorkommenden grossen Mengen von Rhodanverbindungen wohlfeil auf Ferrocyanverbindungen verarbeitet werden könnten, oder wenn das überdestillirende Cyanammonium vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxyd geschützt werden könnte und Gelegenheit fände, bei der Condensation sogleich in eine Ferrocyanverbindung umgewandelt zu werden — mit anderen Worten, wenn das rohe Leuchtgas von dem

---

[1]) De Romilly beobachtete (Compt. rend. LXV, 865) die Bildung von Cyanammonium, wenn das Leuchtgas Ammoniak enthält und mit russender Flamme verbrennt. [2]) Gautier-Bouchard, Monit. scientif. 1864, 268; Wagn. Jahresber. 1864, 255.

Schwefelwasserstoff auf nassem Wege (durch in Wasser suspendirtes Eisenoxydhydrat) gereinigt werden könnte. Das ammoniakalische Wasser würde dann nachher Ferrocyanammon gelöst und grosse Mengen Schwefeleisen suspendirt enthalten.

Wie gegenwärtig die industriellen Verhältnisse liegen, ist also allerdings die Steinkohle unter den Rohmaterialien für Darstellung der Cyanverbindungen aufzuführen. Es ist aber schwer nachzuweisen, dass das auf diesem Wege dargestellte Blutlaugensalz einen bedeutenden Theil der gegenwärtigen Production ausmacht. Uebrigens wird noch durch einen anderen Industriezweig der Stickstoff der Steinkohlen für die Fabrikation von Blutlaugensalz nutzbar gemacht und letzteres auf diesem neuen, höchst originellen Wege, wenn auch in geringer Menge, fabrikmässig gewonnen.

Die Firma Andrae & Grüneberg in Stettin hatte Blutlaugensalz „aus dem Stickstoff der Steinkohle" ausgestellt, welches sie (bereits seit einer Reihe von Jahren) als Nebenproduct der Potaschefabrikation gewinnt. Es ist schon lange beobachtet, dass die nach dem Leblanc'schen Process dargestellte Rohsoda reichlich Cyanverbindungen enthält; das vor vielen Jahren ertheilte Patent, aus den Mutterlaugen durch Erkalten das Ferrocyannatrium abzuscheiden, ist aber nie praktisch verwerthet worden, weil die leichte Löslichkeit dieser Verbindung zu geringe Ausbeute gab, im Vergleich zu den Kosten, welche das Abkühlen der Sodalaugen verursachte. Deshalb geschieht es, dass die Cyanverbindungen in den rothen Mutterlaugen zurückbleiben und dort bei der Verarbeitung auf kaustische Soda durch Oxydation mittelst Salpeter die Veranlassung zu der eigenthümlichen, häufig beobachteten Graphitbildung geben. Die nach demselben Verfahren dargestellte Kalischmelze liefert jedoch Laugen, welche die Abscheidung des gebildeten Ferrocyankaliums, da es schwer löslich ist, möglich machen und auf diese Weise eine Ansammlung des Blutlaugensalzes gestatten. Hr. Rudolf Grüneberg in Stettin hat zuerst dies Nebenproduct abgeschieden, andere Fabrikanten künstlicher Potasche gewinnen es jetzt ebenfalls, haben jedoch zuweilen eine so geringe Cyanbildung beobachtet, dass die Abscheidung nicht lohnend wird. Angeblich rührt diese Verschiedenheit von der Beschaffenheit der Steinkohle her, die zu der Mischung mit Sulfat und Kalk verwendet wird [1]).

Wenngleich nun auch eine epochemachende Aenderung in der Darstellung der Cyanverbindungen nicht festzustellen ist, so sind doch mannichfaltige Vorschläge zur Verwerthung von Stickstoff haltenden

[1]) Auch die kalihaltige Kohle, welche durch Eindampfen der bei der Spiritusfabrikation aus Zuckermelasse erhaltenen Schlempe gewonnen und auf Potasche weiter verarbeitet wird, enthält bedeutende Mengen Cyankalium (entstanden aus dem im Syrup enthaltenen Ammoniak und aus dem Stickstoffgehalt der Hefe), dessen Abscheidung resp. Verwerthung ebenfalls von einigen Fabrikanten versucht worden ist.

Stoffen für diesen Zweck gemacht worden. So ist in neuerer Zeit die Benutzung des Wollschweisses von Paul Havrez [1]) vorgeschlagen worden, wobei eine gleichzeitige Gewinnung der darin vorkommenden Kalisalze als Hauptvortheil hervorgehoben wurde. In wie weit dieser Stoff Eingang in die Praxis finden wird, lässt sich bis jetzt noch nicht übersehen, jedenfalls würde hierbei die Darstellungsweise nicht geändert werden, da der Wollschweiss, dessen Stickstoffgehalt wohl ein schwankender sein wird, an Stelle von Horn und Lumpen zur Verwendung kommt.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Cyan enthaltenden Rohschmelzen und über den Vorgang bei ihrer Löslichmachung dürfte wohl gegenwärtig kein Zweifel mehr obwalten und allgemein die von Liebig aufgestellte Behauptung anerkannt sein, dass in der Schmelze nur Cyankalium vorhanden ist und erst nachher in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Eisenverbindungen (in der Regel Schwefeleisen) die Bildung von Ferrocyankalium stattfindet. C. Preiss [2]) beschreibt eine krystallinische unlösliche Verbindung von Schwefeleisenkalium, welche diese Umwandlung theilweise vermittelt und deren Auftreten gleichzeitig eine der Ursachen für die grossen Verluste an Kali bildet, an der die ganze Fabrikation leidet. Der Verfasser dieses Aufsatzes [3]) ertheilt auf Grund gleicher Beobachtungen den Rath, alle Schwefelverbindungen aus der zur Anwendung kommenden Potasche fern zu halten. Er giebt gleichzeitig eine gedrängte Zusammenstellung der Resultate, welche er während eines mehrjährigen Fabrikbetriebes aus zahlreichen Beobachtungen gesammelt hat. Dieselben bestätigen theilweise die in der früheren Arbeit von Reinh. Hoffmann [4]) dargelegten Vorgänge, theilweise geben sie durch Mittheilung neuer Thatsachen dem Fabrikanten mannichfache Winke zur Erzielung günstiger Betriebsergebnisse [5]).

---

[1]) Havrez, Monit. de la teinture 1870, 46; Monit. scientif 1870, 120; Wagn. Jahresber. 1870, 222. [2]) C. Preiss, Journ. prakt. Chem. 1869, CVII. 10. [3]) Emil Meyer, Ber. Chem. Ges. 1868, 148. [4]) Reinh. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 81; Wagn. Jahresber. 1858, 179.

[5]) Aus der citirten Abhandlung des Hrn. Verfassers glaubt der Herausgeber noch Folgendes anfügen zu sollen. Zunächst bestätigt der Verfasser, dass die Cyanbildung am reichlichsten bei einer hohen Temperatur und dünnflüssigen Beschaffenheit der schmelzenden Potasche erfolgt. Der Luftsauerstoff darf nur soweit zugeführt werden, dass die Unterhaltung eines lebhaften Feuers erreicht wird. Die Anwendung trockner Thierstoffe, die in (durch die Feuerabzüge geheizten) Darrkammern bis zur beginnenden Zersetzung vorgewärmt sind, ist von bedeutendem Erfolge auf die Cyanbildung, weil die Temperatur der schmelzenden Potasche beim Eintragen wasserarmer Materialien weniger erniedrigt wird. — Dann werden ausführlich die Nachtheile besprochen, die ein Gehalt der Potasche an schwefelsauren Salzen verursacht. So lange letztere noch unreducirt vorhanden sind, bleibt der Stickstoff der Thierstoffe unverwerthet. Erst wenn durch die reducirende Wirkung der letzteren sich Schwefelkalium gebildet hat, wird das entstehende Cyan-

Nächst dem Blutlaugensalz ist das Cyankalium die am meisten benutzte Cyanverbindung, welche namentlich von Frankreich aus in schön weisser Waare und sehr billig in den Handel gebracht wird. Zur Erzielung eines weissen Präparates nach der bekannten Liebig'schen Methode ist ein sehr vollkommnes Absetzen des abgeschiedenen Eisens aus der Schmelze erforderlich und ist eine dünnflüssige Beschaffenheit der letzteren hierfür sehr günstig. Einzelne Fabrikanten haben durch Zusatz von Chlorkalium und von Soda diesen Zweck erreicht, hierbei natürlich eine geringhaltige Waare erhalten, die billiger verkauft werden konnte. Der Verbrauch dieses giftigen Körpers für Galvanoplastik, Photographie, Metallreduction ist noch in der Zunahme begriffen.

Eine neue Anwendung von Cyanverbindungen für irgend andere Zwecke als bisher ist nicht bekannt geworden. Vor etwa zehn Jahren haben die sogenannten Pharaoschlangen [1]) als Spielerei eine schnell vorübergehende Verwendung des Schwefelcyanquecksilbers herbeigeführt, dessen von Wöhler bereits 1821 beschriebene Eigenschaft, sich beim Anzünden nach vorangegangener Mischung mit ein wenig chlorsaurem Kali wurmartig aufzublähen, wahrscheinlich einen

---

kalium nicht mehr zerstört. Das Schwefelkalium greift ferner die eisernen Schmelzgefässe in hohem Grade an; die offenen Schalen am meisten an der Oberfläche. In den Retorten und Töpfen schwitzt das Schwefelkalium durch die glühenden Eisenwandungen hindurch, und Potascheverluste sind die Folge. Beim Flammofenbetrieb vergrössern sich die letzteren dadurch, dass Schwefelkalium das leichtflüchtigste Kaliumsalz ist; dies ist nachher im Flugstaub in grosser Menge als schwefelsaures Kalium nachweisbar. Ferner giebt das Schwefelkalium in der auszuschöpfenden und der erkaltenden Schmelze, pyrophorisch wirkend, die Veranlassung zum Erglühen, wodurch Cyankalium verbrennt. Das Zerschlagen der Schmelzen darf, um letzteren Verlust zu vermeiden, erst nach völligem Erkalten geschehen. — Die Entfernung des Schwefels aus der Lauge, welche bekanntlich nach geschehener Abscheidung des Blutlaugensalzes wiederum eingedickt und zu neuem Schmelzen statt der Potasche verwandt wird, ist deshalb, nächst der Anwendung einer möglichst gereinigten Potasche, von grosser Wichtigkeit und wird kohlensaures Eisenoxydulhydrat (aus Eisenchlorür und Kalk dargestellt) als Zusatz beim Auflösen der Schmelzen empfohlen. Letztere Eisenverbindung dient zur Umwandlung des Cyankaliums in Ferrocyankalium. Die Bildung des letzteren findet nur auf nassem Wege statt und allerdings am schnellsten durch das in der Schmelze etwa vorhandene Schwefeleisen, bei dessen Abwesenheit also der Zusatz eines anderen Eisensalzes gefordert wird, da metallisches Eisen ungenügend wirkt. Zur vollkommenen Umwandlung des Cyans in eine Ferrocyanverbindung ist jedoch, ausser der Gegenwart einer geeigneten Eisenverbindung, eine grosse Verdünnung der Laugen (am besten auf 1·05 Vol.-Gew.) nöthig, da z. B. in concentrirten, 1·2 Vol.-Gew. haltenden Laugen die Umsetzung unvollkommen ist und selbst bei Ueberschuss von Schwefeleisen unverändertes Cyankalium bestehen und in den Mutterlaugen nachweisbar bleibt. [A. W. H.]

[1]) Deutsche Industrieztg. 1864, Nro. 40; Wagn. Jahresber. 1865, 316; 1866, 236.

Fabrikanten veranlasst hat, einen Absatzweg für Rhodanpräparate aufzusuchen. Ausserdem wird das Schwefelcyanammonium für photographische Zwecke verwendet, findet jedoch nur geringe Benutzung.

Auszeichnungen für Cyanverbindungen auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

Chemische Fabrik Hochfeld	*Dortmund*	[10]	Blutlaugensalz.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Bowen, Henry	*Philadelphia*	[114]	Blutlaugensalz (und Glycerin).

Oesterreich.

Röthlingshöfer, Johann	*Drozdow*	[53]	Blutlaugensalze und Knochenkohle.

Anerkennungsdiplom.

Russland.

Koroljoff, A.	*Wologda*,	[10]	Blutlaugensalz.

Siliciumverbindungen.

Von Dr. **Rudolf Biedermann**,
Assistenten am Berliner Universitätslaboratorium.

Unter den rohen Naturproducten, welche die Industrie zu Zwecken des menschlichen Gebrauchs verarbeitet, giebt es neben den Kohlenstoffverbindungen keine Gruppe, deren Glieder eine grössere Mannichfaltigkeit darbieten, als diejenige, welche von dem Silicium und seinen Verbindungen gebildet wird. Diese Mannichfaltigkeit beruht nicht nur auf der Variation der Metalle, welche mit der Kieselsäure (denn stets in Verbindung mit Sauerstoff tritt das Silicium in der Natur auf) verbunden sind, sondern auch auf der verschiedenen Constitution der Kieselsäure selbst. Wenn auch die Technik auf diese in den meisten Fällen der Verarbeitung der Silicate keine Rücksicht zu nehmen braucht, so ist doch jeder Versuch, in die Structur der so überwältigend zahlreichen Silicate, in welchen je eine verschiedene Kieselsäure auftritt, einiges Licht zu bringen, von grossem Nutzen, denn mit der Kenntniss der Natur wächst die Herrschaft über dieselbe. In Rücksicht hierauf mögen die folgenden flüchtigen Sätze über die merkwürdig reichhaltige Verschiedenheit der Silicate hier zunächst einen Platz finden.

Der vierwerthige Charakter des Siliciums und seine Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff treten in seinen elementaren Eigenschaften, der Existenz dreier allotropischer Modificationen, welche dem amorphen Kohlenstoff, dem Graphit und dem Diamant entsprechen, ganz besonders aber in seinen Verbindungen, deutlich hervor. Das Silicium verbindet sich mit 4 Atomen Wasserstoff zu Kieselwasserstoffgas, mit 4 Atomen Fluor zu Fluorsiliciumgas; das Siliciumchlorid hat die Zusammensetzung $SiCl_4$; man kennt einen dem Chloroform analogen Körper $SiHCl_3$, eine Silicium-Ameisensäure $HSiO,OH$, das Leukon, und zahlreiche andere Verbindungen, welche die Vierwerthigkeit des Siliciums beweisen.

Danach würde die Existenz einer Hydroxylverbindung, einer Säure von der Formel $Si(OH)_4$, der freilich kein Kohlenstoffanalogon entspricht, wahrscheinlich sein. Man nimmt nicht ohne Grund das Vorhandensein dieses Körpers in einer wässerigen Kieselsäurelösung und in dem

gelatinösen Niederschlage an, welcher bei der Zersetzung von Fluor- oder Chlorsilicium durch Wasser sowie durch Ansäuern einer Alkalisilicatlösung hervorgebracht wird. Man kann diese Säure aber nicht isoliren, da sie die grösste Neigung zur Anhydridbildung zeigt. Ein erstes Anhydrid wird erhalten, wenn 2 Mol. $Si(OH)_4$ 1 Mol. Wasser entzogen wird. Es entsteht dann eine sechsbasische Säure von der Constitution

$$\begin{array}{ccccc} & OH & & OH & \\ & | & & | & \\ OH— & Si & —O— & Si & —OH, \\ & | & & | & \\ & OH & & OH & \end{array}$$

welche Ebelmen durch die Einwirkung feuchter Luft auf Kieselsäure-Aethyläther dargestellt hat. Wenn wir einem Mol. $Si(OH)_4$ 1 Mol. Wasser entziehen, so haben wir ein zweites Anhydrid, eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $O{=}Si\langle{}^{OH}_{OH}$. Sie wurde von Graham durch Verdunsten im Vacuum von reiner durch Dialyse erhaltener Kieselsäurelösung erhalten. Nach Analogie der ganz ähnlichen Verhältnisse bei der Phosphorsäure sind diese drei Säuren Ortho-, Para-, Meta-Kieselsäure genannt worden. Die Metakieselsäure, deren Constitution diejenige der Carbonate bildenden Kohlensäure ist, wird am häufigsten in den Silicaten, den Kieselsäuresalzen, angetroffen. Wenn endlich die Orthokieselsäure 2 Mol. Wasser verliert, so ensteht das Kieselsäure-Anhydrid, SiO_2, die Kieselerde. In dieses, welches bekanntlich sehr verbreitet in der Natur vorkommt, gehen alle Kieselsäuren beim Glühen über.

Die grosse Schaar der Kieselsäureverbindungen, welche an Mannichfaltigkeit den Salzen der organischen Säuren fast gleichkommt, welche die grosse Mehrzahl der in der Natur vorkommenden Mineralien ausmacht, lässt sich den eben erwähnten drei Säuren nicht vollständig unterordnen. Welche Arten von Kieselsäure sind hiernach in den Silicaten noch vorhanden? Es kann sich die Anhydridbildung in der Weise äussern, dass ein oder mehrere Molecule Orthokieselsäure ein oder mehrere Molecule Wasser verlieren. Dadurch können zahlreiche Siliciumhydrate abgeleitet werden, die von Wurtz[1]), der diese Silicattheorie zuerst aufgestellt hat, allgemein Polykieselsäuren und je nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Siliciumatome Mono-, Di-, Tri- etc. Kieselsäuren genannt worden sind.

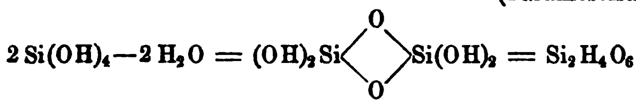
Wir können uns in dieser Weise z. B. folgende Säuren construiren:

---

[1]) Wurtz, Leçons de philosophie chimique, p. 180.

$$2\,Si(OH)_4 - H_2O = (OH)_3Si-O-Si(OH)_3 = Si_2H_6O_7$$

(Parakieselsäure)



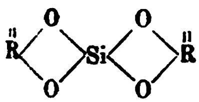
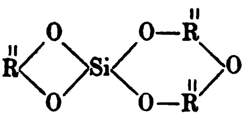
$$2\,Si(OH)_4 - 3\,H_2O = (OH)-O-Si-O-Si-O-(OH) = Si_2H_2O_5$$

$$3\,Si(OH)_4 - 2\,H_2O = (OH)_3Si-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_3 = Si_3H_8O_{10}.$$

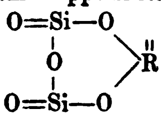
u. s. w.

Diese Polykieselsäuren sind nach der allgemeinen Formel $m\,Si(OH)_4 - n\,H_2O$ zusammengesetzt. Wenn man für m und n jede beliebige ganze Zahl setzen darf, so ist es nicht schwer, nach diesem Schema für jedes natürliche Silicat die entsprechende Kieselsäure zu construiren, und von diesen können alle möglichen und unmöglichen Silicate abgeleitet werden. Die Kenntniss von der Structur der Silicate wird durch diese Hypothese also nicht sehr gefördert, zumal fast alle der angenommenen Kieselsäuren in Wirklichkeit unbekannt sind.

Es hat nicht an ferneren Bemühungen gefehlt, die chemische Constitution der Kieselsäuremineralien zu ergründen. So hat Tschermak[1]) die Structur des Feldspaths ermittelt. Vor Kurzem hat Haushofer[2]) die Constitution der Silicate nach den Ansichten der modernen Chemie entwickelt. Er geht aus von der am häufigsten in den Silicaten auftretenden Metakieselsäure, welche den Carbonaten entsprechende Salze bildet, $Si\overset{II}{R}O_3$ (Enstatit). Durch Zugabe von $\overset{II}{R}O$ resp. $2\,\overset{II}{R}O$ gelangt er von diesen normalen zu den Halb- und Drittel-Silicaten

 (Olivin) und  (Chondrodit);

durch Zugabe von SiO_2 zu dem Doppelsilicat

Si_2RO_5 

(im Petalit, Sphen und Eudialyt).

Diese einfachen Silicate treten nun nicht nur unter einander, sondern auch als Multipla mit einzelnen Atomgruppen der Form SiO_2, $\overset{I}{R}_2O$, $\overset{I}{R}O$ und $(R_2)^{VI}O_3$ in Verbindung. Durch diese Annahme, welche durch

[1]) Tschermak, Die Feldspathgruppe, Berichte der Wiener k. Akademie, Bd. L, S. 58; Tschermak, Die Aufgaben der Mineralchemie in: Mineralogische Mittheilungen 1871, 2. Heft, S. 93; vergl. auch: V. v. Wartha, Ueber die Formulirung der Silicate (Ber. der ungar. Akademie der Wiss. 1868).
[2]) Haushofer: Die Constitution der natürlichen Silicate. Braunschw. 1874.

mannichfache Thatsachen gestützt wird, sowie durch Gruppirung der Atome innerhalb der Formel mit Rücksicht auf den verschiedenen Werth der einzelnen Theile, auf Symmetrie und Einfachheit des graphischen Ausdrucks, auf festere Radicale, die bei Umwandlungsprocessen nicht aufgelöst werden, ferner durch die Erwägung der Ersetzbarkeit isomorpher Körper unter einander gelingt es, Formeln aufzustellen, welche die Constitution der Silicate mit grosser Wahrscheinlichkeit ausdrücken.

Die natürlichen wasserfreien Silicate sind zum grössten Theil unlösliche schmelzbare Verbindungen, welche ausser von Fluorwasserstoffsäure von Säuren nicht angegriffen werden. Einige wasser- oder (HO)-haltige Silicate, wie Serpentin, Kaolin sowie die Classe der Zeolithe werden von Säuren mehr oder weniger leicht angegriffen oder lösen sich darin unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure.

Das Kieselsäureanhydrid, SiO_2, kommt in der Natur in krystallisirtem und amorphem Zustande vor. In jenem bildet es Sand, Quarz, Bergkrystall, Amethyst. Das amorphe Kieselsäureanhydrid ist bekannt als Chalcedon, Achat, Feuerstein. Der Opal ist nicht, wie man bisweilen angenommen hat, von einer Kieselsäure gebildet, sondern er ist Anhydrid mit einem wechselnden Gehalt an Wasser. Kieselerde, gepulverter Feuerstein lösen sich, besonders wenn sie einer starken Hitze ausgesetzt waren, leicht in kaustischen Alkalien.

Von den künstlichen Silicaten sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich. Die Metasilicate von Kalium und Natrium, K_2SiO_3 und Na_2SiO_3, erhält man durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Kieselerde und Alkalicarbonat. Es sind zerfliessliche Körper, die sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen. Eine ähnliche Lösung erhält man auch durch Kochen von äquivalenten Mengen amorpher Kieselerde und starker Alkalilösung. Es sind auch die Ortho- und Parasilicate der Alkalien bekannt. Diese Alkalisilicate können einen Ueberschuss von Kieselerde aufnehmen und bilden dann den Körper, der unter dem Namen Wasserglas bekannt ist. Man stellt ihn durch Schmelzen von überschüssiger Kieselerde, gewöhnlich Sand, mit Alkalicarbonat her, meistens in solchem Verhältniss, dass auf ein K_2O vier SiO_2 kommen.

Das wichtigste künstliche Silicat ist das wegen seiner Durchsichtigkeit und seines amorphen Zustandes ausgezeichnete Glas. Es ist eine charakteristische und werthvolle Eigenschaft desselben, vor dem Schmelzen in einen plastischen Zustand überzugehen. Das Glas ist ein verschiedenartiges Gemenge von Kalium- oder Natriumsilicat mit den Silicaten von Calcium oder Blei; ferner enthält es öfter die Silicate von Magnesium, Barium, Aluminium und von anderen Metallen. Ein nicht geringeres Interesse beansprucht das Aluminiumsilicat als Hauptmaterial für die Fabrikation der Porcellan- und Thonwaaren.

Was nun die technische Bedeutung des Siliciums und seiner Verbindungen anbetrifft, so ist über das Element selbst in dieser Beziehung nur wenig hervorzuheben. Die Analogie desselben mit dem Kohlenstoff zeigt sich auch darin, dass es in ähnlicher Weise wie dieser mit manchen Metallen Verbindungen eingeht oder beim Schmelzen derselben sich darin auflöst. Es verbindet sich leicht mit Aluminium, Zink, Eisen, Mangan, Kupfer, Platin, dagegen nicht mit Blei. In geschmolzenem Aluminium und Zink löst es sich wie der Kohlenstoff im Gusseisen auf und wird beim Erkalten wieder krystallisirt, beim Aluminium graphitartig, beim Zink diamantartig, abgeschieden. Mit Eisen bildet das Silicium sehr harte, dem Gusseisen und Stahl ähnliche Massen, die bei einem Gehalt von nur $^1/_2$ p. C. Silicium schwer zu feilen und zu hämmern sind. Mit Kupfer entstehen eigenthümliche, von Deville und Caron als Kupferstahl bezeichnete Verbindungen. Diejenige mit 12 p. C. Silicium ist weiss wie Wismuth, sehr hart, spröde, schmilzt leichter wie Silber; ein Kupfer mit 4·8 p. C. Silicium ist schön hellbronzefarbig, schmelzbar wie gewöhnliche Bronze, etwas weniger hart wie Eisen und wie letzteres bearbeitbar, sehr dehnbar und daraus gefertigter Draht ist mindestens so fest wie Eisendraht. Kieselmangan hat die Farbe eines hellen Gusseisens, ist hart, sehr spröde, an der Luft nicht sehr veränderlich, weniger strengflüssig als reines Mangan und nimmt schöne Politur an. Von Brunner und Wöhler sind Proben mit verschiedenem, bis zu 13 p. C. steigendem Siliciumgehalte dargestellt worden. Platin vereinigt sich mit Silicium, wenn dieses aus Verbindungen abgeschieden wird, z. B. beim heftigen Glühen von Kieselsäure mit Kohle. Es wird dadurch matt, hart und spröde, eine Erfahrung, welche beim Gebrauch von Platintiegeln wohl zu berücksichtigen ist [1]).

Von Wichtigkeit ist die Gegenwart des Siliciums im Eisen. Es macht den Stahl härter und spröder und vermindert, wenn es in irgend erheblicher Menge zugegen ist, seine Festigkeit. Im Roheisen ist es ein nie fehlender Bestandtheil. Im weissen Roheisen übersteigt der Siliciumgehalt selten $^1/_2$ p. C., graues enthält 3 p. C., ja sogar bis gegen 13 p. C. Grössere Mengen Silicium sind schädlich. Die Gusswaaren aus sehr siliciumreichen Roheisen lassen sich nicht gut weiter bearbeiten, auch lässt sich ein solches Roheisen nur schwierig verfrischen und liefert kaltbrüchiges Stabeisen.

Ein siliciumreiches Roheisen eignet sich dagegen gut für die Stahlbereitung nach dem Bessemerverfahren. Während bei weissem Roheisen sogleich nach dem Chargiren des Apparats eine heftige und reichliche Kohlenoxydgasentwickelung in stossweisen Eruptionen eintritt, dauert

---

[1]) Vergl. über Siliciummetalle Stölzel, Die Metallurgie, in Bolley's Handbuch der chemischen Technologie.

bei Anwendung siliciumreichen grauen Roheisens die schlackenbildende Periode länger, da die Oxydation des Siliciums längere Zeit in Anspruch nimmt; der ganze Process geht ruhiger und gleichmässiger von Statten.

Nach Samson Jordan[1]) sind folgende Umstände zur Erzeugung eines besonders siliciumreichen Roheisens oder „glatten Roheisens“ (*glaced pig*, *fonte glacée*) förderlich. 1) Ein langsamer und sehr heisser Gang des Ofens; heiss, damit die Legirung des Siliciums mit dem Roheisen entstehen könne (dieselbe ist schwerer schmelzbar als die bloss gekohlten Roheisensorten), langsam, damit die Reduction zu Silicium in Gegenwart von Kohlenstoff und Eisen Zeit habe, sich hinreichend reichlich zu vollziehen. 2) Eine Beschickung, welche viel Kieselerde und zugleich sehr viel Thonerde enthält. Die Beschickung darf nicht zu viel Kalk enthalten, damit derselbe nicht wegen seiner Verwandtschaft zur Kieselsäure die Reduction derselben verhindere, und sie muss Thonerde in hinreichender Menge enthalten, damit diese, indem sie die Rolle einer Säure spielt und Aluminate bildet, die basische Wirkung des Kalks noch mehr neutralisire.

Weitere Details über Siliciumeisen gehören in die Beschreibung der Metallurgie des Eisens.

Während, wie wir gesehen haben, das Silicium als Element und in Legirung mit Metallen nur eine untergeordnete Rolle auf dem Gebiete der Technik spielt, kommt seiner Sauerstoffverbindung, der Kieselsäure oder Kieselerde, ein hervorragender Platz unter den technisch wichtigen Stoffen zu. Die Verwerthung der reinen Kieselerde in Form von Quarz, weissem Sand, Feuerstein in der Fabrikation von Glas und Porcellan sowie ihre Verwendung bei der Bereitung des als mächtiges Sprengmittel bekannten Dynamits, zu welchem Zweck dieselbe — meist in Form von Infusorienerde — mit sogenanntem Nitroglycerin getränkt wird, braucht hier nur angedeutet zu werden.

Ebenso bekannt ist es, dass Opal, Amethyst, Carneol und andere Mineralien, welche aus mehr oder weniger reiner Kieselerde bestehen, beliebte Schmucksteine sind. Für den Chemiker besonders werthvoll sind die vortrefflichen Reibschalen, welche aus Chalcedon und Achat angefertigt werden. In dem Hauptsitz dieser Industrie, dem Städtchen Oberstein im Fürstenthum Birkenfeld, wird seit Kurzem von dem Fabrikanten Herm. Stern ein für den Chemiker nicht minder nützliches Geräth erzeugt, nämlich sehr sauber aus Bergkrystall gearbeitete Gewichtssätze von 50 bis 0·1 Gramm. Der Ursprung der Achatschleiferei in Oberstein und Idar reicht bis in das frühe Mittelalter zurück. Als die heimischen Quellen fast erschöpft waren, erhielt die Industrie im Jahre 1834 einen erneuten Aufschwung durch die Zufuhr

[1]) Samson Jordan, Compt. rend. LXXVI, 1086; Wagn. Jahresber. 1873, 37.

von Achaten aus dem südlichen Brasilien. In den Jahren 1872 und 1873 wurden in jedem für über 600000 Rmk. rohe Steine öffentlich verkauft. Der jährliche Umsatz ist auf $7\frac{1}{2}$ Mill. Rmk. anzusetzen [1]).

Was diese Schleifereien zu leisten vermögen, zeigte ein Object auf der Wiener Ausstellung, eine schöne, vollkommen runde Kugel von Bergkrystall, welche 22 cm Durchmesser hatte und 16 Kg wog, wohl die grösste Kugel, die je aus diesem Material hergestellt worden ist.

Von Wichtigkeit ist es, dass man in neuerer Zeit gelernt hat, die Farben der Achate lebhafter zu machen, oder den Steinen ganz andere Farben zu geben. So gelingt es, gelbe und graue Achate und Carneole durch einfaches Brennen in rothen Carneol umzuwandeln. Das in jenen sich findende Eisenoxydhydrat wird dabei durch die Hitze zu Eisenoxyd. Bisweilen geht dem Brennen eine Beize mit salpetersaurem Eisenoxyd voraus. Durch längeres Digeriren mit Salzsäure werden die Steine schön gelb gefärbt. Blaue Farbenuancen bringt man dadurch hervor, dass man den Stein erst mit Blutlaugensalzlösung beizt und sodann in Eisenvitriol kocht. Zur Hervorrufung von Grün tränkt man die Steine mit Chromsäure und setzt sie dann einer starken Hitze aus. Man hat den Achaten sogar Anilinfarben imprägnirt.

Interessant ist die Geschichte des Schwarzfärbens. Schon im Alterthum wusste man, dass manche Achate, Chalcedone etc. von Flüssigkeiten ziemlich leicht durchdringbar sind und benutzte diese Eigenschaft besonders zum Dunkelfärben. Plinius erzählt, dass man in Arabien Achate finde, die sieben Tage und sieben Nächte in Honig ausgekocht und dann von den Künstlern so zubereitet würden, dass sie Adern, Striche und Flecke erhielten und sich so zum Schmuck sehr eigneten. Das Kochen in Honig geschehe, um den Stein von allem Erdigen und Unreinen zu säubern [2]). Plinius kannte nur die eine Hälfte von dem Geheimniss der Steinschneider. Lessing bemerkt bereits, dass das siebentägige Kochen in Honig das blosse Reinigen nicht zum Zweck haben könne, sondern dass der Honig tiefer einzudringen bestimmt sei [3]). Dass man den eingedrungenen Honig durch Hitze oder durch Säure verkohlen und dadurch dem Stein eine rauchbraune bis pechschwarze Färbung geben könne, war als traditionelles Geheimniss von den römischen Steinschneidern gut bewahrt. Jahrhunderte hindurch kamen die „Römer"

[1]) Briefliche Mittheilung von Herm. Stern. [2]) Plinius, Hist. natur. Lib. XXXVII, cap. XII: „*Cochlides quoque nunc volgatissimae fiunt verius quam nascuntur, in Arabia repertis ingentibus glaebis, quas melle excoqui tradunt septenis diebus noctibusque sine intermissione; ita omni terreno vitiosoque decusso purgatam puramque glaebam artificum ingenio varie distribui in venas ductusque macularum, quam maxume vendibili ratione secantium quondamque tantae magnitudinis factas ut equis regum in oriente frontalia ac pro phaleris pensilia facerent. Et alias omnes gemmae mellis decoctu nitescunt, praecipue Corsici in omni alio usu acrimonia abhorrentes.*" [3]) Lessing, Briefe antiquarischen Inhalts Nro. 40.

oder „Romaner“ nach Oberstein und Idar, um Steine, mit denen man dort nichts anzufangen wusste, aufzukaufen und in ihrer Heimath zuzubereiten. Nun wollte es der Zufall, dass ein (erst vor einigen Jahren verstorbener) Idarer Handelsmann im Schuldgefängniss zu Paris mit einem solchen „Romaner“ zusammentraf und diesem das langbewahrte Geheimniss entlockte, das nun bald zum Gemeingut der Idarer Fabrikanten wurde. Noch heute wird danach verfahren. Man erwärmt die Steine drei Tage lang gelinde mit Honig, der mit Wasser verdünnt ist, wäscht sie sodann und lässt einige Zeit lang käufliche Schwefelsäure bei mässiger Temperatur darauf einwirken [1]).

Das Schleifen der Steine geschieht in der Weise, dass die Schleifer fast horizontal mit der Vorderseite des Körpers auf ausgehöhlten, langen hölzernen Blöcken liegen und mit den Fingern oder mit Holzstäbchen die Steine gegen den tiefer sich sehr rasch drehenden, immer nass gehaltenen Schleifstein drücken. Die Schleifsteine werden aus rothem Vogesen-Sandstein gehauen. Grössere Steine werden vermittelst rotirender Stahlscheiben, deren zugeschärfter Umfang mit Diamantpulver bestrichen ist, zersägt.

Wir übergehen verschiedene altbekannte Nutzanwendungen der Kieselsäure und der kieselsauren Salze, wie die zu optischen Zwecken, zu Schmuckgegenständen u. s. w., und wenden uns zu einem Kieselsäurepräparat, dessen Industrie verhältnissmässig jung ist und dessen technische Bedeutung innerhalb der letzten zehn Jahre nur zugenommen hat, zu dem Wasserglas.

Ueber die Constitution dieses Silicates ist oben schon ein Wort gesagt worden. Die Beobachtung, dass eine Verbindung, welche durch Schmelzen von Kieselsand mit viel Alkali erhalten wurde, an feuchten Orten zerfliesse, wurde bereits um 1640 von v. Helmont gemacht, ebenso die, dass Säuren aus dieser Flüssigkeit die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewicht wieder niederschlagen. Porta hat schon 1567 in seiner *Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium* darauf aufmerksam gemacht, dass sich der Bergkrystall mit Weinsteinsalz zu einem klaren Glase schmelzen lasse; dass es der Kieselstein thue, sagt Agricola in seiner Schrift *de re metallica*. Glauber stellte im Jahre 1648 ein zerfliessliches Alkalisilicat durch Schmelzen von Kieselerde und Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) dar und nannte es *oleum* oder *liquor silicum*, Kieselfeuchtigkeit [2]). Im Jahre 1818 entdeckte Professor v. Fuchs in München eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $K_2O . 4 SiO_2$, beziehungsweise $Na_2O . 4 SiO_2$ ausgedrückt wird. Dieser Ueberschuss von Kieselsäure, der dieser Verbindung gegenüber dem normalen Metasilicat

---

[1]) G. Lunge, Die Halbedelsteine aus der Familie der Quarze. Kreuznach 1868, S. 63 u. 97. [2]) Kopp, Geschichte der Chemie IV, 72.

zu eigen ist, verhindert zwar nicht ihre Löslichkeit in Wasser, wohl aber ihre Zerfliesslichkeit an der Luft. Der Körper erhielt die Bezeichnung „Wasserglas".

In der Zeitschrift des Oesterreichischen Ingenieurvereins 1862, Seite 229 theilt C. Kohn mit, dass die berühmte Entdeckung des Wasserglases schon im Jahre 1520 gemacht worden sei. Kohn schreibt: „Ein alchymistisches Manuscript von Basilius Valentinus zeigt gelegentlich einer Vorschrift, Gold und Silber zu machen, dass ihm die Kunst, kaltflüssiges Glas zu machen, nicht unbekannt war. Leo theilt die Vorschrift im Auszuge mit: „Nehme Weinstein, calcinire solchen in einem Schmelztiegel, lauge solchen mit heissem Wasser aus, filtrire diese Lauge durch Filz, damit solche recht hell und klar werde; wird sie alsdann in einem eisernen Kessel eingekocht, so bleibt ein Salz; dieses ist *Sal Tartari* oder zu deutsch Weinsteinsalz. Man nimmt hiervon ein Pfund, lässt solches im Windofen in einem Schmelztiegel fliessen, trage nach und nach ein Pfund gesiebten Kieselsteinpulvers hinzu, lasse alles wohl schmelzen und langsam erkalten; sonach wird der Tiegel zerschlagen, die Materia gröblich zerstossen und in einer Glasschale im Keller oder freier Luft zerfliessen lassen. Dieses ist der Liquor Silicii. Bei der Schmelzung dieser Kieselsteine mit dem Sal alcali des Weinsteins verbindet sich die Erde des Kiesels mit dem Salze und fliessen mit einander zu einem fetten öhlichten Liquor, die groben Rückstände sind unbrauchbar. In der Sonne oder Digerirwärme trocknet dieser Liquor wieder ein und lässt sich zu einer Petrification des Holzes oder der Bausteine verwenden, soll aber aus gemachter längerer Erfahrung schlecht sein." — In den gedruckten Schriften, welche dem Basilius Valentinus zugeschrieben werden, hat der Berichterstatter keine Andeutung finden können, welche zu der Annahme berechtigt, dass diesem die Kenntniss der Bereitung und Anwendung des Wasserglases bekannt gewesen sei. Auch erregt der ganze Tenor obiger Vorschrift an der Authenticität derselben einigen Zweifel. Den gleichen Zweifel äussert in einer brieflichen Mittheilung Professor Kopp. Der gelehrte Geschichtschreiber der Chemie fügt noch hinzu: „Auch die Zeitangabe 1520 passt zu keiner der unsicheren Angaben oder Annahmen, die man über die Zeit des Basilius Valentinus findet; alles die bezeichnete Persönlichkeit Betreffende ist übrigens sehr ungewiss."

Das Wasserglas, welches Kali als Basis hat, wird nach Fuchs [1]) so bereitet, dass ein Gemenge von 45 Thln. Quarz, 30 Thln. Potasche und 3 Thln. Holzkohlenpulver 5 bis 6 Stunden lang geschmolzen wird, bis die Schmelze ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wird das Glas gepulvert, in einen eisernen Kessel, in welchem sich das fünf- bis

---

[1]) Fuchs, Dingl. pol. J. CXLII, 365 u. 427.

sechsfache Gewicht des Glases an Wasser im Kochen befindet, portionenweise eingetragen und endlich so lange, etwa 3 bis 4 Stunden, unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis Alles gelöst ist und auf der Oberfläche eine fadenziehende Haut sich zeigt [1]). Wenn Schwefelkalium in der Lösung ist, so wird dasselbe durch Zusatz von Kupferoxyd entfernt. Der Zusatz von Kohle soll die vollkommene Austreibung der Kohlensäure, deren Gegenwart später von Nachtheil ist, durch Reduction derselben zu Kohlenoxyd bewirken und ausserdem die Schmelzung beschleunigen.

Für die Bereitung des Natriumwasserglases giebt v. Fuchs folgende Vorschrift: 45 Thle. Quarz, 23 Thle. wasserfreies Natriumcarbonat, 3 Thle. Holzkohlenpulver sind zusammenzuschmelzen. Nach Buchner [2]) ist ein Gemenge von 100 Thln. Quarz, 60 Thln. wasserfreien Glaubersalzes, 15 bis 20 Thln. Holzkohlenpulvers wohlfeiler.

O. Schür [3]) in Stettin giebt folgende Vorschriften zur Darstellung von Natron- resp. Kaliwasserglas nebst Preisangabe:

I. Natronwasserglas.

90 Kg	weisser Sand (mit 99 p. C. Kieselsäure)	2·70	Rmk.
50 „	weisse Jarrowsoda zu 52 p. C. . . .	15·00	„
1·5 „	pulverisirte Holzkohle	0·30	„
141·5 Kg		18·00	Rmk.

Dies Gemisch lieferte ihm 112·5 Kg Wasserglas.

II. Kaliwasserglas.

90 Kg	weisser Sand	2·70	Rmk.
62·5 „	ordinäre Potasche zu 90 p. C.	33·75	„
1·5 „	pulverisirte Holzkohle.	0·30	„
154 Kg		36·75	Rmk.

Dies Gemisch lieferte 112·5 bis 115·0 Kg Wasserglas.

Eine Methode, die weniger kostspielig ist, als das Schmelzen von Soda mit Kieselerde ist die folgende von Gossage [4]) aufgefundene. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass Kochsalz bei hoher Temperatur in Gegenwart von Wasserdampf durch Kieselsäure unter Bildung von Wasserglas und Entwickelung von Salzsäure zersetzt wird. Diese Operation führt Gossage in einem Schachtofen aus, in welchem Feuerstein durch die Feuerungsgase eines seitlich angebrachten Feuers

[1]) W. Stein, Die Glasfabrikation. Braunschw. S. 9. [2]) Buchner, Dingl. pol. J. CXLIII, 45. [3]) O. Schür, Praxis der Hohlglasfabrikation. Berlin 1867; Wagn. Jahresber. 1867, 344. [4]) Gossage, Bull. Soc. d'Encour. 1867, 478; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 245.

erhitzt wird. Als Feuerung dient ebenfalls ein Schachtofen, der mit Holzkohle gefüllt ist und der mit heissem und wasserdampfgeschwängertem Winde betrieben wird. Die Flamme streicht, ehe sie in den zweiten Ofen tritt, über eine Lage Kochsalz. Dies verflüchtigt sich, und so mit Kochsalzdämpfen und Wasser beladen, gelangen die Feuergase in den oberen Theil des mit Flint gefüllten Ofens, den sie nach unten durchstreichen. Der Flint wird allmählich aufgelöst, das gebildete Wasserglas fliesst in dem Ofen nieder und wird durch eine unten angebrachte Oeffnung abgelassen, während die gebildete Salzsäure durch eine zweite Oeffnung, mit den Verbrennungsproducten gemengt, den Condensationsgefässen zugeführt wird. Die Flints werden in dem Maasse, als sie verschwinden, von oben nachgefüllt, der Process ist ein continuirlicher, analog dem Hohofenprocess. Das so gewonnene Wasserglas soll besonders zur Erzeugung von Soda dienen (s. unten S. 312).

Nach einem ähnlichen Princip stellt A. Ungerer[1]) ein sehr kieselsäurereiches Natriumsilicat für die Glasfabrikation dar. Er benutzt einen Flammofen, dessen Sohle aus feuerfesten Backsteinen von beinahe reinem Quarz besteht, welche lose ohne Bindemittel zusammengestellt sind. Die Fugen werden mit feinerem Quarzsand ausgefüllt. Diese Steine stehen unter einem Blechkasten auf einer Schicht Kies. In den Kasten wird durch eiserne Röhren Wasserdampf geleitet, welcher, durch den Blechkasten beschränkt, die Beschickung gleichmässig durchdringt. Sobald der Ofen zu dunkler Rothgluth erhitzt ist, wird ein Gemisch von 1 Thl. Kochsalz und 2 Thln. Glassand 7·5 bis 10 cm hoch auf dem Herde ausgebreitet. Durch die Röhren wird dann Dampf unter die Herdsohle geleitet. Es entwickeln sich alsbald reichliche Mengen von Salzsäure. Wenn diese Entwickelung aufgehört hat, wird der Ofen entleert. Nach etwa einer Stunde ist dies der Fall. Die Beschickung ist dann zu einer zusammengebackenen, krümlichen Masse geworden. Dieses Natriumsilicat soll besonders ein für die Glasfabrikation sehr brauchbares Material sein. (Vergl. unten S. 312.)

Ein anderer Weg zur Darstellung von Natronwasserglas wird in der Fabrik von Kuhlmann in Lille eingeschlagen. Feuersteinpulver wird in eisernen Kesseln unter einem Druck von 7 bis 8 Atmosphären in starker Natronlauge gelöst. Auch Liebig, der ebenso wie Kuhlmann den hohen Werth des Wasserglases mit dem ihm eigenen umfassenden Blick von vornherein erkannte, beschäftigte sich mit der Darstellung desselben auf nassem Wege. Er empfahl als ein unübertreffliches Material dazu die Infusorienerde, die zwischen 80 und 90 p. C. reiner Kieselerde enthaltenden fossilen Panzer von Bacillarien und anderen mikroskopischen Infusorien, wovon ein grosses Lager bei

[1]) A. Ungerer, Dingl. pol. J. CXCVII, 343; Wagn. Jahresber. 1870, 276.

Oberohe in der Lüneburger Haide sich befindet. Liebig[1]) schreibt vor, die Erde zunächst zu glühen, um einige organische Reste zu entfernen. Die Erde löst sich dann fast vollständig in Natronlauge. Ungelöst bleibt nur eine kleine Menge Sand und es bildet sich ein geringer Absatz, der aus Thonerde, Eisenoxyd und Kalk besteht. Es sind 74·5 Gewthle. rohe calcinirte Soda oder 97 Gewthle. Potasche in der fünffachen Menge Wasser zu lösen und mit 56 Gewthln. gelöschtem oder 42·5 Gewthln. gebranntem Kalk zu kochen. Sobald die Lauge auf ein Vol.-Gew. von 1·5 eingedampft ist, setzt man 120 Gewthle. Infusorienerde zu. Man erhält dann 240 bis 245 Gewthle. Wasserglasgallerte, welche 46 bis 47 p. C. trocknes Natronwasserglas, resp. 58 p. C. trocknes Kaliwasserglas enthält. Ersteres besteht aus 73 p. C. Kieselsäure und 27 p. C. Natron, letzteres aus 66 p. C. Kieselerde und 34 p. C. Kali.

Ueber die Verwendbarkeit der Infusorienerde von einem anderen später erschlossenen Fundort bei Hützel im Amte Soltau, ebenfalls in der Lüneburger Haide belegen, machte Sauerwein[2]) Mittheilung. Die Zusammensetzung der Erde stimmt einigermaassen mit der von Oberohe überein und lässt sich ebenso wie diese leicht auf Wasserglas verarbeiten. Da die von dem Absatz abgegossene Lauge immer noch durch sehr fein suspendirte Theile getrübt ist, so ist die Lauge nach Liebig's Angabe noch mit Kalkwasser zu versetzen. Man fügt davon etwa $^4/_5$ vom Gewicht der angewendeten Infusorienerde hinzu. Sodann wird die Lösung langsam zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der leicht von der alsdann völlig klaren Lösung zu trennen ist. Diese Wirkung des Kalkwassers ist der des Eiweisses analog, womit man trübe Pflanzensäfte zu klären pflegt.

Der berühmte Entdecker des Wasserglases, v. Fuchs, beschreibt in einer kurz vor seinem Tode veröffentlichten ausführlichen Abhandlung[3]) ausser dem Kalium- und Natriumwasserglas noch zwei Arten, das Doppelwasserglas, welches als alkalische Basis sowohl Kali als auch Natron enthält, und das Fixirungswasserglas. Zur Bereitung des Doppelwasserglases sind nach ihm 100 Gewthle. Quarzpulver, 28 Gewthle. gereinigte Potasche, 22 Gewthle. calcinirter Soda, 6 Gewichtsthle. Holzkohlenpulver zusammenzuschmelzen. Es lässt sich ferner erhalten durch Schmelzen von Quarz mit Seignettesalz (Kalium-Natrium-Tartrat, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$); auch aus gleichen Moleculen Kalium- und Natriumnitrat und Quarz; endlich aus gereinigtem Weinstein, Natriumsalpeter und Quarz[4]). Es ist merklich leichter schmelzbar sowohl als das Kalium- wie als das Natriumwasserglas. Zum

---

[1]) J. v. Liebig, Dingl. pol. J. CXLIII, 210. [2]) Sauerwein, Monatsblatt des Gewerbevereins für das Königreich Hannover. 1863, Nro. 1 u. 2; Dingl. pol. J. CLXXII, 396; Wagn. Jahresber. 1864, 259. [3]) v. Fuchs, Dingl. pol. J. CXLII, 368. [4]) Wagner, Handbuch der chem. Technologie, 9. Aufl., S. 340.

technischen Gebrauch kann man auch 3 Volume concentrirter Kaliumwasserglaslösung mit 2 Volumen concentrirter Natriumwasserglaslösung mischen.

Fixirungswasserglas nennt v. Fuchs eine Mischung von mit Kieselerde vollkommen gesättigtem Kaliumwasserglas mit Natriumkieselfeuchtigkeit, liquor silicium, welche durch Zusammenschmelzen von 3 Gewthln. calcinirter Soda und 2 Gewthln. Quarzpulver zu erhalten ist. Es findet ausschliesslich zum Fixiren der Farben in der Stereochromie Anwendung.

Man kann das Wasserglas — wenigstens das Kaliumwasserglas — in festem Zustande erhalten, wenn man die concentrirte Lösung mit 1/4 ihres Volums an starkem Weingeist versetzt. Der gallertartige Niederschlag, der dann entsteht, zieht sich nach Verlauf von ein paar Tagen stark zusammen und legt sich dem Boden des Gefässes fest an. Die überstehende Flüssigkeit, welche Spuren von Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid und Schwefelkalium enthält, wird abgegossen, der Niederschlag mit kaltem Wasser etwas gewaschen und ausgepresst. Man erhält das Wasserglas so in festem, sehr reinem und mit Kieselsäure vollkommen gesättigtem Zustand. In Wasser ist es wieder leicht löslich. Das Natriumwasserglas wird nicht sogleich von Weingeist gefällt.

Fein gepulvertes Wasserglas giebt durch Kochen mit Wasser die Auflösung, welche unter dem Namen präparirtes Wasserglas geht. Diese Lösung kommt im Handel 33grädig und 66grädig vor, d. h. 33 resp. 66 p. C. festes Wasserglas enthaltend. Von Säuren, selbst schon von Kohlensäure, wird die Wasserglaslösung leicht zersetzt; es scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus. Die Lösung muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft der Wasserglaslösung ist die zu kitten und zu binden. Poröse mineralische Substanzen erlangen dadurch grössere Dichtigkeit, einen stärkeren Zusammenhang, sie werden in harte steinartige Massen verwandelt, wobei das Wasserglas in Wasser unlöslich wird. So verhalten sich besonders alle Gegenstände aus gebranntem Thon: Thonplatten, Backsteine, Dachziegel, Ofenplatten, Töpferwaaren, ferner auch lockerer Kalk, Sandstein, Holzwerk und dergl.

Das Wasserglas zeigt sich so gewissermaassen als ein mineralischer Leim. Ein gut bindendes Gemenge von pulverförmigen und sandartigen Körpern mit Wasserglas bildet den Wasserglasmörtel. Es liegt auf der Hand, dass ein solcher der vielseitigsten Anwendung fähig ist.

Kohlensaurer Kalk wird durch Wasserglas gleichsam verkieselt. Wenn Kreide mit der Lösung getränkt wird, so entsteht eine sehr compacte, marmorharte Masse. Nach Liebig und Pettenkofer findet bei diesem Erhärten keine chemische Wechselwirkung statt, keine Umsetzung der Bestandtheile zu Calciumsilicat und Kaliumcarbonat.

Fuchs[1]) meint, das Wasserglas gehe mit dem Calciumcarbonat eine schwache moleculare Verbindung ein, zumal ähnliche Doppelverbindungen im Mineralreich vorkommen; der Cancrinit z. B. sei eine Doppelverbindung von Nephelin (Thonerdesilicat) mit kohlensaurem Kalk. Wasser nimmt aus der mit Wasserglas erhärteten Kreide keine bemerkenswerthe Menge von Kaliumcarbonat auf.

Dolomit übertrifft den Kalkstein noch hinsichtlich der bindenden Kraft. Calciumphosphat (Knochenerde) giebt mit Wasserglas eine sehr compacte Masse, ohne dass eine chemische Einwirkung dabei statt hat. Wird Wasserglas mit Aetzkalk oder gelöschtem Kalk vermischt, so kommt es schnell zum Gerinnen und trocknet dann langsam zu einer ziemlich harten Masse aus. Hierbei bildet sich Calciumsilicat und Kali wird ausgeschieden. Quarz zeigt keine Adhäsionsneigung zum Wasserglas. Nur wenn das Quarzpulver vorher mit etwas an der Luft zerfallenem Kalk gemengt und hierauf mit Wasserglas imprägnirt wird, erhält man eine harte Masse. Gebrannter Thon und gebrannte Porcellanerde erhärten nicht stark mit Wasserglas, während damit imprägnirte poröse Gegenstände von gebranntem Thon sehr fest werden. Zinkoxyd und Magnesia besitzen eine starke bindende Kraft. Es findet hierbei eine chemische Einwirkung dieser Körper auf das Wasserglas statt, indem sich die Kieselerde mit einem Antheil Kali, mit der Magnesia oder dem Zinkoxyd verbindet und zugleich etwas Kaliumcarbonat gebildet wird. Das Product der Einwirkung des Zinkoxyds widersteht dem Wasser vollkommen. Es ist nützlich einen Zuschlag davon zu weniger gut bindenden Massen zu machen. Wie die Magnesia, so ist auch die Magnesia alba ein vorzügliches Bindemittel.

Wird Gyps mit Wasserglas zusammengerieben, so geräth er sofort ins Stocken; beim Austrocknen wittern grosse Mengen von Kalium- oder Natriumsulfat aus, und nach dem Trocknen ist die Masse kaum fester als gewöhnlicher Gyps. Hieraus geht hervor, dass aus Gyps gefertigte Gegenstände mit Wasserglas nicht imprägnirt werden können, indem es wegen des Stockens in dieselben nicht eindringen kann.

Aus diesen Eigenschaften des Wasserglases ergiebt sich eine Reihe nützlicher Verwendungen desselben.

Es dient zur Herstellung von Kitt für Steine, Glas, Porcellan und dergl. Schwartze[2]) empfiehlt einen sehr hart werdenden Kitt aus Braunstein und Zinkweiss mit Wasserglaslösung angemacht. R. Böttger[3]) beschreibt die Bereitung farbiger, rasch erhärtender Kitte. Es ist 33grädige Natriumwasserglaslösung mit feiner Schlemm-

[1]) v. Fuchs a. a. O. [2]) Schwartze, Leipziger Blätter für Gewerbe. I, 132; Wagn. Jahresber. 1866, 648. [3]) Böttger, Jahresber. des physikal. Vereins in Frankf. a. M. 1868/1869, 80; Wagn. Jahresber. 1870, 684.

kreide recht innig zu einer dicken plastischen Masse zusammenzurühren. Diese erhärtet nach 6 bis 8 Stunden zu einer Masse von ausserordentlicher Festigkeit. Durch gleichzeitigen Zusatz gefärbter Stoffe erhält man Kitte von verschiedenen Farben. So liefert der Zusatz von Schwefelantimon eine schwarze Kittmasse, die sich nach dem Festwerden mit einem Achatstein poliren lässt und dadurch ein metallisches Ansehen erhält. Mit *Limatura ferri* erhält man einen grauschwarzen Kitt, mit Zinkstaub eine ausserordentlich fest werdende graue Masse, die sich poliren lässt und dann die glänzende weisse Farbe des metallischen Zinks annimmt, und welche ebenso fest an Metallen wie an Stein und Holz haftet. Kohlensaures Eisenoxydul giebt einen hellgrünen, Chromoxyd einen dunkelgrünen, Kobaltblau einen blauen, Mennige einen orangefarbenen, Zinnober einen hochrothen, Carmin einen violetten Kitt. Schlemmkreide allein liefert mit Wasserglaslösung einen weissen Kitt, Schwefelantimon und *Limatura ferri* zu gleichen Maasstheilen, einen schwarzen von sehr grosser Festigkeit, Zinkstaub und *Limatura ferri* zu gleichen Maasstheilen einen steinhart werdenden dunkelbraunen Kitt.

Eine sehr wichtige Anwendung findet das Wasserglas zur Herstellung von künstlichen Steinen, Es lassen sich dazu allerlei Rückstände der Grossindustrie verwenden. So stellt Thomas [1]) künstliche Steine in der Weise dar, dass er die Sodarückstände (aus Schwefelcalcium bestehend) mit gerösteten Pyriten, den Kiesabbränden der Schwefelsäurefabrikation, innig mengt, das Gemenge mit concentrirter Wasserglaslösung zu einem Brei anrührt und daraus Ziegel formt, die nach dem Trocknen sehr hart sind und dem Wasser widerstehen.

Am meisten verbreitet sind Ransome's künstliche Steine, die besonders in England, Indien und Amerika immer mehr und mehr gebraucht werden. Sie werden auf folgende Weise hergestellt [2]). Es wird Wasserglaslösung durch Auflösen von Feuerstein in Natronlauge von 1·12 specif. Gew. in geschlossenen Kesseln unter Dampfdruck von 4·25 bis 4·50 Kg pro qcm bereitet. Die entstandene Lösung von 1·2 Vol.-Gew. wird nach erfolgter Klärung durch Dampfröhrenheizung bis zum Vol.-Gew. von 1·7 concentrirt, und diese zähe Flüssigkeit wird mit Sand, der je nach Bestimmung der Producte verschiedenartig ist, zuweilen auch unter Zusatz von Kalkpulver, vermischt. Der frische Sand wird so vorbereitet, dass er zunächst durch einen Elevator in das obere Ende eines geneigten, sich drehenden Blechcylinders gehoben und durch einen hineingeblasenen Strom heisser Luft rasch getrocknet

[1]) Thomas, Chem. News 1864, 82; Bull. Soc. chim. 1864, I, 297.
[2]) Engineering, Aug. 1868, 143; Dingl. pol. J. CXCII, 121; Wagn. Jahresber. 1869 371.

wird. Durch Sieben wird er sodann in die verschiedenen Korngrössen sortirt und, wenn nöthig, feiner gepulvert. Je nach dem Zwecke der künstlichen Steine kommen auf 1 Vol. Wasserglas 18 bis 24 Volume Sand. In einer zweckmässig construirten Mühle wird in drei Minuten die Mischung zu einer vollständig gleichartigen Masse bewerkstelligt. Dieses plastische Gemisch wird nun, wie bei gewöhnlichen Backsteinwaaren, in Formen gepresst. Sodann werden die aus den Formen gehobenen Gegenstände behutsam in eine Lösung von Chlorcalcium gebracht. Hier erlangen sie rasch einen Härtegrad, der ein bequemes Transportiren gestattet. Zum Zweck dieser Imprägnirung mit Chlorcalcium wird beim Formen der Gegenstände ein Loch bis in die Mitte derselben aufgespart, in welches das Rohr einer Luftpumpe geschoben werden kann. Wird dann die Luft verdünnt, so saugt der Stein die über seine Oberfläche gegossene Flüssigkeit rasch ein. Kleinere Gegenstände werden mit einer Giesskanne besprengt. Nach diesem ersten Erhärten gelangen die Steine in eine durch Dampfröhren auf 100° erhitzte Chlorcalciumlösung von 1·4 Vol-Gew., welche die Luft vollständig austreibt und die chemische Umsetzung vollendet. Hierbei bildet sich Calciumsilicat, welches die Sandkörner verkittet, und Chlornatrium, welches durch Auswaschen mit frischem Wasser entfernt wird. Das Trocknen der Gegenstände ist der letzte Process. Als vorzügliche Eigenschaften derselben sind die Schärfe der Formen, die Gleichmässigkeit der Farbe und physikalischen Beschaffenheit, sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit, Frost und Hitze hervorzuheben.

Ein Nachtheil des Verfahrens liegt in dem Auswaschen des Chlornatriums aus den Steinen. Es leuchtet ein, dass dasselbe bei Herstellung grosser Blöcke viel Zeit erfordert; bei nachlässigem Auswaschen entstehen leicht Auswitterungen von Chlornatrium, welche das Aussehen des Steines, und selbst seine Festigkeit und Dauerhaftigkeit beeinträchtigen. Ransome[1]) hat sich nun bemüht, dies Auswaschen überflüssig zu machen und befolgt neuerdings das folgende Verfahren. Aus einem Gemisch von gewöhnlichem Sand, Portlandcement, gemahlenem kieselsauren Kalk und etwas Kieselerde, die in Aetznatron bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist, stellt er mit Natronwasserglas eine Masse dar, die genügend lange plastisch bleibt, um leicht beliebige Formen auszufüllen, allmählich aber hart wird und in einen Stein übergeht, welcher der Hitze und Kälte widersteht, gegen Feuchtigkeit gänzlich undurchdringlich ist und nach den bisherigen Erfahrungen mit der Zeit an Härte immer mehr zunimmt. Die hierbei stattfindenden chemischen Reactionen erklärt Ransome in folgender Weise. Wird der Portlandcement, der aus Thonerdesilicat und Kalk

---

[1]) Ransome, Engineering 1871, 31; Dingl. pol. J. CXCIX, 409; Wagn. Jahresber. 1871, 502.

besteht, mit Natriumwasserglas zusammengebracht, so zersetzt sich letzteres derart, dass seine Kieselsäure mit dem Kalk des Portlandcements Calciumsilicat liefert, während Aetznatron frei wird. Letzteres verbindet sich aber sofort wieder mit der löslichen Kieselerde, die einen Bestandtheil der Masse bildet, und giebt so wieder Natriumsilicat, das wieder durch den Kalk des Portlandcements zersetzt wird u. s. w. Würde bei jeder Zersetzung des kieselsauren Natriums die gesammte Menge Aetznatron frei, so würde der beschriebene Process so lange vor sich gehen, als lösliche Kieselsäure vorhanden ist, mit der sich das Aetznatron verbinden kann, oder bis kein unverbundener Kalk mehr vorhanden ist, um das Natriumsilicat zu zersetzen. In Wirklichkeit aber scheint nicht das ganze Aetznatron jedes Mal wieder frei zu werden, vielmehr scheint ein Calcium-Natriumsilicat zu entstehen, von dem eine kleine Menge bei jeder Zersetzung zurückbleibt. In Folge dessen wird allmählich die ganze Menge Aetznatron gebunden. Mittelst dieses Verfahrens stellt Ransome marmorartige Steine und durch Zusatz von Quarzstückchen und etwas Eisenoxyd granitartige her, die sich sehr gut poliren lassen, während sie vor den natürlichen den Vorzug haben, dass sie sich leicht in jede beliebige Form bringen lassen.

Noch in mancherlei anderer Weise hat man für künstliche Steine, mit deren Darstellung man sich besonders in den Vereinigten Staaten in den letzten Jahren vielfach beschäftigt hat, das Wasserglas nutzbar zu machen gewusst. So bereitet zu diesem Zwecke J. Ordway in Jamaica Plains, New-York, ein Gemisch von 30 Gewthln. Quarzsand und 1 Gewthl. Bleioxyd mit 10 Gewthln. Wasserglas, dem er geeignete Farbstoffe zusetzt. Die Masse wird in Formen gebracht und dann zwei Stunden lang der Rothgluth ausgesetzt [1]).

Ott in New-York [2]) mischt hydraulischen Cement und Kalk mit Wasserglas und fügt ein Gemisch von hydraulischem Cement und geglühtem Dolomit, welcher indess, damit der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure nicht verliere, nicht über 400° erhitzt worden ist, hinzu. Der steife Teig wird in Formen gepresst und ohne Erhitzung getrocknet; er soll Steine von bedeutender Härte liefern.

Die Victoria Stone Company in London fabricirt nach einem Verfahren von Highton [3]) künstliche Steine in der Weise, dass kleine Granitbruchstücke mit hydraulischem Cement gemischt werden und das Ganze nach dem Erhärten in Wasserglaslösung getaucht wird. Es werden 4 Gewthle. Granit (Abfälle aus Granitbrüchen) mit 1 Gewthl. Portlandcement gemischt und mit Wasser ein Teig angemacht. Diese Masse wird in Formen gebracht, in denen sie etwa vier Tage lang bleibt.

---

[1]) Deutsche Industrieztg. 1872, 213. Patent von 1870. [2]) Loc. cit. Patent von 1872. [3]) H. Highton, Deutsche Industrieztg. 1870, 233; Wagn. Jahresber, 1870, 367.

Alsdann lässt man dieselbe zwei Tage lang mit einer Lösung von Natronwasserglas in Berührung. Letztere wird aus einem weichen Mineral von etwa 25 p. C. Kieselsäuregehalt bereitet, von dem sich eine bedeutende Ablagerung in der Kalksteinformation bei Farnham in Surrey findet und welches von kalter Natronlauge leicht gelöst wird. Wird nun die Natronlauge mit dem Pulver dieses Steins und dem Gemisch von Granit und Cement zusammengebracht, so absorbirt der Cement die Kieselsäure aus dem Wasserglas, das frei werdende Natron aber löst gleich wieder Kieselsäure aus dem Farnhamsteine. Es ist also das Natron das Vehikel, welches die Kieselsäure des Farnhamsteins auf den Cement überträgt. Das erzeugte Product führt den Namen „Victoriastein" oder „versteinerter Concret" und findet seine hauptsächliche Verwendung zu Fliesen, Bausteinen, Gossensteinen, Kaminsimsen, Thürschwellen, Treppenstufen und dergleichen; für feinere Gegenstände ist es weniger geeignet. Als Pflaster in 5 cm dicker Schicht hat es sich in London und anderen Städten sehr gut bewährt. Die Festigkeit des Victoriasteines ist einige Monat nach der Herstellung bedeutend grösser als kurz nach derselben.

Wie man nun in beschriebener Weise mit Hilfe von Wasserglas künstliche Steine hergestellt hat, so hat man auch durch einfachen Anstrich damit Steinen und Mörtelwänden eine grössere Festigkeit gegeben. In Bezug auf erstere ist dies namentlich für Kunstsachen, für öffentliche Denkmäler nicht ohne Wichtigkeit. In einem Berichte des Generaldirectors der königlichen Museen zu Berlin, von Olfers, an das Handelsministerium aus dem Jahre 1864 wird die Prüfung von Proben von Granit, Marmor und Sandstein mitgetheilt, welche acht Jahre vorher mit Wasserglaslösung behandelt waren. Zur besseren Prüfung waren die Steintafeln streifenweise von Wasserglas frei gelassen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die ursprüngliche Farbe an den getränkten Stellen sich heller und reiner erhalten hatte. Der Unterschied in Bezug auf Härte war allerdings kein bedeutender. Die Marmordenkmäler der Generäle Bülow und Scharnhorst in Berlin sind 1856 resp. 1858 mit Wasserglaslösung getränkt und haben sich, wie v. Olfers berichtet, besser als andere Marmorstatuen gehalten. Die Marmorfiguren von Zieten und Fürst Leopold von Dessau, welche früher den Wilhelmsplatz in Berlin schmückten und bei ihrer Ersetzung durch Bronzedenkmäler in das Cadettenhaus übergeführt wurden, waren im Jahre 1856 mit Wasserglaslösung getränkt. Bei einigen nach ihrer Uebersiedelung nothwendig gewordenen Reparaturen zeigte die Oberfläche eine sehr grosse Härte. Die Marmorgruppen auf der Schlossbrücke zu Berlin sind im Jahre 1861 mit Wasserglas behandelt. Ziegelsteine der St. Michaeliskirche daselbst, welche 1860 getränkt wurden und der Witterung voll ausgesetzt sind, zeigen noch jetzt eine sehr harte Oberfläche, welche der Witterung vollkommen widerstanden

hat. Wie der Berichterstatter aus kundiger Quelle erfährt, wird indess ein in gewissen Zeiträumen erneuter Wasserglasanstrich der Marmordenkmäler in Berlin nicht für erforderlich erachtet. In neuerer Zeit hat das Verfahren ziemlich allgemein Eingang gefunden, bei Häusern mit Sandsteinfaçaden die letzteren mit Wasserglas zu tränken. Es ist dies z. B. auch bei dem Nationalmuseum in Berlin geschehen. Dadurch, dass dem Wasserglas gewisse rothbraune Mineralfarben zugesetzt werden, ruft man zugleich einen angenehm warmen Farbenton hervor.

Diese Wirkungen des Wasserglases führen uns zu einer der interessantesten Anwendungen desselben, durch welche die Malerei, besonders die Monumentalmalerei mit einer Technik bereichert ist, welche die bisher gebräuchlichen Malarten an Solidität weit übertrifft — wir sprechen, wie Jeder bemerkt, von der Art von Malerei, welcher v. Fuchs den Namen Stereochromie (von στερεός, fest, und χρῶμα, die Farbe) gegeben hat[1]). Bei dieser Malerei, um welche sich im Verein mit v. Fuchs die Maler W. v. Kaulbach und Echter besondere Verdienste erworben haben, bildet das Wasserglas das Bindemittel der Farben und ihrer Grundlage. Bei der Stereochromie auf Wandflächen ist von besonderer Wichtigkeit die richtige Bereitung des Mörtelgrunds, wobei der Untergrund und der Obergrund zu unterscheiden ist. Der erste Bewurf oder Untergrund wird mit Kalkmörtel gemacht. Dieser Bewurf bleibt mehrere Tage hindurch der Luft ausgesetzt, damit er einerseits austrockne, andererseits Kohlensäure aus der Luft anziehe. Sodann wird der Mörtel mit Wasserglas getränkt. Man wendet dazu Natriumwasserglas an, oder Doppelwasserglas, welches mit soviel Natriumkieselfeuchtigkeit versetzt ist, dass es nicht opalisirt, sondern ganz klar ist. Nachdem der Untergrund so befestigt worden ist, wird der Obergrund, welcher das Bild aufnehmen soll, ungefähr 2 mm dick möglichst eben aufgetragen. Er ist von ähnlicher Beschaffenheit wie der Untergrund. Beim Austrocknen desselben bildet sich eine dünne Schicht von kohlensaurem Kalk. Von diesem, welcher das Einsaugen der Wasserglaslösung verhindern würde, wird der getrocknete Grund durch Reiben mit einem scharfen Sandstein befreit. Zugleich erhält er dadurch die zum Malen erforderliche Rauhheit. v. Fuchs empfiehlt auch, statt den kohlensauren Kalk durch Abreiben zu entfernen, denselben durch Waschen mit verdünnter Phosphorsäure zu zersetzen. Der dadurch entstehende phosphorsaure Kalk bindet gut mit dem Wasserglas. Dies wird jetzt dem Obergrund imprägnirt, um ihm die gehörige Consistenz zu geben und ihn mit dem Untergrunde zu verschmelzen. Sobald er wieder trocken ist, werden die Farben mit reinem Wasser aufgetragen. Schliesslich werden die Farben fixirt, indem das oben erwähnte Fixirungs-

[1]) v. Fuchs, Dingl. pol. J. CXLII, 368.

wasserglas auf die Fläche gespritzt wird. Es muss dasselbe angespritzt werden, da die Farben, welche nur schwach haften, den Gebrauch eines Pinsels nicht gestatten. Es geschieht das Anspritzen mittelst einer von Schlotthauer erfundenen und von v. Pettenkofer verbesserten Staubspritze, welche die Wasserglaslösung zu einem feinen Regen oder Staub vertheilt. Sind die Farben gut fixirt, so ist das Gemälde fertig. Diese Methode ist besonders von v. Kaulbach entwickelt worden; das Hauptwerk des unvergleichlichen Meisters, die grossen Wandgemälde im Treppenhause des neuen Museums zu Berlin, ist in stereochromischer Manier hergestellt.

Als Malgrund empfiehlt v. Fuchs an die Stelle des gewöhnlichen Mörtels einen Wasserglasmörtel zu setzen, der aus einem Gemenge von Wasserglaslösung mit gepulvertem Marmor, Dolomit, Quarzsand und an der Luft zerfallenem Kalk besteht.

Ein solcher Wasserglasmörtel, der mit Vortheil zur Herstellung eines bis ins Innere gleichmässigen Untergrunds dient, wird nach H. Wagner[1]) in folgender Weise dargestellt. (10 Gewthle. scharf getrockneter Sand und 3 Gewthle. an der Luft zerfallener Aetzkalk (den man am besten erhält, wenn man frisch gebrannten Kalk mit so viel Wasser bespritzt und häufig umarbeitet, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist) werden mit 2 Gewthln. Kreide oder Kalksteinpulver gleichmässig trocken gemengt und durch ein mittelfeines Sieb geschlagen. Diese Mischung wird sodann mit 33grädiger Natronwasserglaslösung, die mit 2 Gewthln. Wasser verdünnt ist, derart zu einem plastischen Teig verarbeitet, dass er wie gewöhnlicher Mörtel zum Verputz verwendet werden kann. Dieser Mörtel leistet auch beim Ausfugen von Backsteinmauern und überall da, wo es gilt, gegen Luft und Feuchtigkeit zu schützen, gute Dienste. Durch Abänderung der Zusatzmenge von Sand oder Kreide, durch mehr oder weniger starke Concentration der Wasserglaslösung kann man die Eigenschaften des Mörtels etwas modificiren. Nach dem Austrocknen, was in wenigen Tagen stattfindet, wird er steinhart und soll nun mit Natronwasserglaslösung, die zu diesem Zwecke das theurere Kaliwasserglas zu ersetzen vermag, wiederholt bespritzt werden.

Was die Farben in der Stereochromie betrifft, so ist zu bedenken, dass diejenigen Farbstoffe, welche durch Alkalien verändert werden, auch durch Wasserglas zersetzt werden. Als stereochromische Farben sind zu verwenden: Zinkweiss (nach Kuhlmann auch zusammen mit Permanentweiss), Chromgrün (Chromoxyd), Kobaltgrün (Rinmann's Grün), Chromroth (basisches Bleichromat), Mennige, Zinkgelb, Eisenoxyd (hellroth, dunkelroth, violett und braun), Schwefelcadmium, Ultramarin, Ocker, Manganoxyd, Terra di Siena, Umbra etc. Zinnober wird

[1]) H. Wagner, Hess. Gewerbebl. 1872, 230; Wagn. Jahresber. 1872, 461.

im Lichte schwarz, Kobaltultramarin zeigt sich nach dem Fixiren merklich heller; beide Körper können daher in der Stereochromie keine Verwendung finden.

Es hat seine Schwierigkeit, das Wasserglas in der Weise zu verwenden wie das Oel in der Oelmalerei. Die Farben stocken auf der Palette und machen den Pinsel steif. Indess kann man den noch nicht trocknen Pinsel in reines Wasser stellen und so weich erhalten; den Farben auf der Palette kann man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Wasser zusetzen. Das erste Bild, welches überhaupt mit Hilfe von Wasserglas gemalt worden ist, hat Kaulbach in dieser Weise angefertigt. Es ist ein auf einem Backstein gemalter Engelskopf. Dasselbe hat trotz aller Unbilden der Witterung, denen es ausgesetzt war, seine Frische bewahrt; es wird im chemischen Laboratorium der Universität München aufbewahrt. An der Aussenseite desselben Laboratoriums befinden sich noch zwei Landschaften: „Der See Genezareth“ und „Das todte Meer“, vom Maler Löffler, sowie zwei allegorische Figuren: „Die Chemie“ und „Die Agricultur“, vom Maler Thiersch, aus dem Jahre 1857. Bei denselben sind die Farben durch Fixirungswasserglas fixirt. Kuhlmann [1]) in Lille empfiehlt es, mit den Farben zugleich die Wasserglaslösung aufzutragen.

Die Stereochromie ist wegen des ihr eigenthümlichen Bindemittels, des Wasserglases, eine von den anderen Malarten ganz verschiedene Art von Malerei. Ihr Hauptwerth beruht in dem Malgrunde, wodurch sie fähig ist, unter jedem Himmelsstriche auszuhalten und vielen sonst schädlichen Einflüssen — Rauch, sauren Dämpfen, und plötzlichen starken Temperaturunterschieden, Hagel u. s. w. — zu widerstehen. Das Wasserglas, welches die Farben mit dem Malgrund gewissermaassen verschmilzt und verkieselt, macht sie der Frescomalerei, bei welcher der Grund aus gewöhnlichem Kalkmörtel besteht, entschieden überlegen. Ausserdem müssen bei dieser die Farben auf den frischen Kalk aufgetragen werden, welcher daher mosaikartig nach und nach auf die Wand gebracht wird und in solcher Dimension, dass ein Stück ohne Unterbrechung fertig bemalt werden kann, während bei der Stereochromie der Künstler seine Arbeit verlassen kann, so oft er will. Während Frescogemälde in unserem Himmelsstriche bald ihr jungfräuliches Ansehen verlieren — ich erinnere z. B. an die Kaulbach'schen Fresken an der Aussenseite der neuen Pinakothek zu München — vermag die schlechteste Witterung stereochromischen Gemälden kaum etwas anzuhaben.

Man hat auch stereochromische Gemälde an der Aussenseite älterer Gebäude, die mit Mörtelbewurf schon versehen waren, bei denen also der oben beschriebene Malgrund nicht hergestellt wurde, mit Erfolg

[1]) Wieck's Ill. deutsche Gewerbeztg. Jahrg. 1860, 88.

angebracht. Ferner sind, besonders vom Maler Echter, Staffeleigemälde auf Thonplatten stereochromisch ausgeführt worden. In diesen Fällen wurden meist die Farben mit der Wasserglaslösung vermischt. Ebenso wird in neuester Zeit, wie G. Feichtinger[1]) mittheilt, bei der Ausmalung des Kaiserhofes der königl. Residenz in München verfahren. Da sich an diesem Orte ein vor vielen Jahren stereochromisch übermaltes Stück einer Wandfläche so besonders gut erhalten hatte, so entschloss man sich, sämmtliche Wände des Kaiserhofes in gleicher Weise zu behandeln. Die Ausführung ist dem Hofdecorationsmaler August Schulze übertragen und vor Kurzem vollendet worden. Die Wasserglaslösung, welche dabei zum Verdünnen der Wasserglasfarben verwendet wurde, besteht nach Feichtinger aus 66·14 p.C. Kieselsäure, 25·64 p.C. Kali, 8·22 p.C. Natron, wobei von einigen unwesentlichen Verunreinigungen abgesehen ist. Die mit Wasserglaslösung angeriebenen Farben sind von dicker Consistenz. Das Wasserglas derselben besteht nach Abzug von etwas Kaliumsulfat und Chlornatrium aus 51·79 p.C. Kieselsäure, 39·05 p.C. Kali und 9·16 p.C. Natron, enthält also weniger Kieselsäure und mehr Alkali als das Verdünnungswasserglas. Feichtinger glaubt, dass dies der Fall sei, damit das den Farben zugesetzte Wasserglas nicht so rasch durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft zersetzt und daraus gallertartige Kieselsäure abgeschieden werde. Ganz lässt sich dies aber bei längerem Aufbewahren im Laufe der Zeit nicht verhüten, wenn man nicht die Luft vollständig abschliesst.

Bei der Maltechnik mit Farben, die von vornherein mit Wasserglaslösung vermischt sind, werden dieselben vor ihrer Anwendung so weit mit Wasserglaslösung verdünnt, dass sie mittelst eines gewöhnlichen Pinsels aufgetragen werden können. Der Grund ist gewöhnlicher Kalkmörtel. Der Bewurf darf aber nicht frisch sein, sondern soll schon längere Zeit hindurch der Luft ausgesetzt gewesen sein, weil der Aetzkalk das Wasserglas zu rasch zersetzt. Es eignet sich daher hierzu in hohem Grade eine alte Kalkwand. Vor dem Malen wird die Wand mit reinem Kaliwasserglas getränkt; Natronwasserglas verursacht starke Auswitterungen. Ein solcher Wasserglasanstrich ist billiger als ein Oelanstrich und besitzt eine viel grössere Dauer. Dazu kommt noch, dass man eine damit bemalte Wand von dem anhängenden Schmutz leicht durch Waschen mittelst eines Schwammes reinigen kann.

Es dürfte sich empfehlen, die trockenen Farben erst kurz vor dem Gebrauch mit Wasserglas anzureiben, da es vorgekommen ist, dass in Gemengen von Wasserglas und Mineralfarbstoffen diese sich allmählich

---

[1]) Feichtinger, Industrie- u. Gewerbeblatt 1873, 222; Wagn. Jahresber. 1873, 523.

in dem Gefässe zu Boden senkten, dort verhärteten und sich dann nicht mehr in dem Wasserglase aufrühren liessen.

Wenn auch noch manche Schwierigkeiten in der Handhabung der Wasserglasfarben zu überwinden sind, so scheint ihre Bedeutung für die Bautechnik doch immer mehr zuzunehmen.

So fabricirt die Gesellschaft, welche die Zinkgruben Vieille Montagne bei Aachen ausbeutet, seit Kurzem Wasserglas und Wasserglasfarbe in grossem Maassstabe zu diesem Zwecke. Sie bringt eine Wasserglaslösung unter dem Namen Silicat und eine gelblich weisse Farbe für Anstriche an Häusern u. s. w. in den Handel. Diese scheint nichts anderes zu sein, als natürlicher Galmei, der mit dem ihn begleitenden Gestein gemahlen und so weit erhitzt ist, dass nur das Zinkcarbonat seine Kohlensäure verloren hat, nicht auch der kohlensaure Kalk. Das Wasserglas der etwa 30grädigen Silicatlösung besteht aus 67·05 p. C. Kieselsäure, 29·40 p. C. Kali und 3·55 p. C. Natron. Dieselbe Gesellschaft stellt für Bauten Zinkornamente her, welche, mit Wasserglasfarben bemalt, vollkommen allerlei Bausteine nachahmen [1]).

Nicht nur zur Conservirung mineralischer Körper findet das Wasserglas Verwendung, auch für organische Körper strebt es denselben Zweck zu erfüllen; so ist es besonders für Holz, Leinewand u. dgl. ein kräftiges Schutzmittel gegen das Feuer. Man kann als solches natürlich auch die Wasserglasfarben verwenden und so dem Holz einen beliebigen Anstrich geben. Die mineralische Oberfläche, welche das Holz dadurch erhält, erschwert seine Entzündung in sehr erheblichem Grade. Wenn allerdings die Hitze so intensiv geworden ist, dass die gasförmigen Producte der trockenen Destillation des Holzes die Silicathülle durchbrechen, so hört der Schutz derselben auf. Immerhin ist die Behandlung von Holzconstructionen u. dergl. mit Wasserglas dem Imprägniren mit Chlorzink, das zu gleichem Zwecke wohl angewendet wird, vorzuziehen; denn bei noch nicht sehr erheblicher Erhitzung verflüchtigt sich Chlorzink, dessen Dämpfe den Aufenthalt in der Atmosphäre der Umgebung unmöglich machen, so dass an ein Löschen und Retten in der Nähe nicht zu denken ist. Als Schutzmittel gegen Feuer diente der Wasserglasanstrich zuerst beim Münchener Hoftheater. Leider hat eine derartige Behandlung noch wenig Eingang gefunden, sie bedarf auch in der technischen Ausführung noch der Vervollkommnung, so dass noch immer solche Verluste durch Feuersbrunst zu beklagen sind, wie die der Pariser Grossen Oper und des Dresdener Hoftheaters.

Noch in einer anderen Weise ist das Wasserglas für die Technik des Holzes von Wichtigkeit. Das Holz wird durch Behandeln mit Salz-

[1]) Briefliche Mittheilung von Kuhlmann. Vergl. auch Wagn. Jahresber. 1873, 525.

säure in seinen Eigenschaften derart verändert, dass es sich alsdann leicht in beliebige Formen pressen lässt und so xyloplastische Gegenstände zu liefern vermag, welche mit den theueren Holzschnitzereien erfolgreich concurriren. Diese plastische Holzmasse wird nun bei der Imprägnirung mit Wasserglaslösung sehr vollständig von derselben durchdrungen. Dadurch wird nicht nur die Haltbarkeit der Gegenstände ganz bedeutend erhöht, sondern diese werden auch nahezu unverbrennlich gemacht [1]).

Von den übrigen zahlreichen Verwendungen, welche das Wasserglas in der Industrie findet, seien noch einige mit wenigen Worten hervorgehoben.

Das Natronwasserglas findet als Zusatz zu gewissen Seifensorten einen ausgedehnten Gebrauch. Wenn wir von einigen älteren Versuchen, das Wasserglas für Talg- und Olivenölseifen zu verwenden, absehen, so finden wir, dass es zuerst in Nordamerika im Grossen in der Seifenfabrikation gebraucht wurde. Es diente dort bei Darstellung geringerer Seifensorten als Surrogat für das Harz, dessen Preis in Folge des amerikanischen Krieges sehr gestiegen war [2]). Es stellte sich heraus, dass die Vermischung der Seife mit dem Wasserglas um so inniger ist, je kieselsäurereicher dieses ist. Nach Versuchen von Seeber findet eine Vermischung der harten Talg- und Olivenölseifen mit Wasserglas nur in geringem Grade statt; bei stärkerem Zusatz tritt überdies die Erscheinung des Aussalzens ein. Dagegen geben die Palmöl- und Cocosnussölseifen gute Resultate. Cocosnussölseife zeigt bei einem Gehalt von 24 p.C. Natriumsilicat und 50 p.C. Wasser, noch eine merkwürdige Härte. Nach Storer [2]) verfährt man in den Vereinigten Staaten in der Weise, dass man das Wasserglas zu der aus dem Kessel in die Form geschöpften noch heissen Seifenlösung setzt, und hierauf die Mischung bis beinahe zum Erstarrungsmomente tüchtig durch einander rührt. Von der Wasserglaslösung von 35° B. werden 25 bis 40, ja bis 60 p.C. zu der Seifenlösung gesetzt. Die Zusammensetzung zweier Toilettenseifen, Wiener Fabrikat, ist nach einer Analyse von G. Schnitzer [3]) die folgende:

	I.	II.
Natron	12 p.C.	12·5 p.C.
Kieselerde	10 „	8·5 „
Wasser	30 „	33·0 „
Fettsäure	48 „	46·0 „

Diese Seifen sind durch sogenannte kalte Verseifung dargestellt. Das Palmfett wird bis zur Schmelztemperatur (41 bis 44°) erwärmt,

[1]) Vergl. Bolley, Handbuch der chemischen Technologie; A. Mayer, Chemische Technologie des Holzes; Brschwg. 1872, 177. [2]) Vergl. Fr. Storer, Polyt. Centralbl. 1863, 399; Wagn. Jahresber. 1863, 351. [3]) G. Schnitzer, Deutsche Industrieztg. 1873, 73.

sodann Natronlauge von 38° B. eingerührt, bis das Ganze einen gleichartigen Teig bildet, und endlich Wasserglaslösung von 36° B. zugesetzt.

Unter der Bezeichnung Wasserglascomposition wird in neuerer Zeit von den Vereinigten rheinischen Wasserglasfabriken in Ludwigshafen eine weiche weisse Masse in den Handel gebracht [1]), welche als vorzügliches Waschmittel empfohlen wird. Nach W. v. Schelhas [2]) ist die Zusammensetzung dieses Präparats die folgende:

Fette Säuren . . .	12·00
Kieselsäure	18·07
Natron	7·12
Glycerin	2·84
Wasser	59·95
	99·98

Die Wasserglascomposition ist danach eine Oelseife, wahrscheinlich Cocosnussölseife, versetzt mit einer sehr concentrirten Wasserglaslösung und Glycerin, parfümirt durch etwas Nitrobenzol. Nach Meidinger [3]) wird sie bereitet durch Zusatz von 3 p. C. Glycerin und 12 p. C. Fettsäuren zu gewöhnlicher concentrirter Wasserglaslösung. Die Fettsäure wird natürlich in Seife umgewandelt; ihr Zusatz bezweckt, die Composition in eine Emulsion zu verwandeln, ihr eine gallertartige Consistenz zu ertheilen, sie greifbar zu machen; zugleich befördert sie beim Waschen die Schaumbildung. Diese Composition soll sich vortrefflich zum Waschen von Wolle, Seide, gefärbten Stoffen, der Hauswäsche eignen; auch Holzgegenstände werden leicht dadurch gereinigt; sogar die zum Reinigen der Locomotiven und anderer Maschinen verbrauchte Putzbaumwolle wird dadurch rasch und vollständig wieder rein erhalten. Beim Waschen der Hände mit dem Präparat gelangt die Haut leicht in einen Zustand der Rauhigkeit, die Poren sind mit einem weissen Pulver angefüllt, welches erst durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser zu entfernen ist.

Der Zusatz von Wasserglas zur Seife ist nach zwei Richtungen hin von grossem Vortheil. Einmal wird dadurch ein Theil des fettsauren Alkalis, welches in harten Wassern die Bildung unlöslicher Kalkseife hervorruft, die sich dann als schmierige, gelb werdende Masse in den Geweben festsetzt und nur durch verderbliche mechanische Einwirkung von der Faser entfernt werden kann, ersetzt durch Wasserglas, welches die Abscheidung von kieselsaurem Kalk und freier Kieselsäure veranlasst, Körper, die durch Abspülen leicht entfernt werden können. Sodann wirkt das leicht zersetzbare Wasser-

[1]) Deutsche Industrieztg. 1872, 188, 277, 325, 344. [2]) W. v. Schelhas, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872, 147; Deutsche Industrieztg. 1872, 325; Wagn. Jahresber. 1872, 375. [3]) Meidinger, Deutsche Industrieztg. 1872, 344.

glas durch seinen Alkaligehalt lösend auf Fett und Schmutz. Eine Wasserglaslösung allein ist indess nicht wohl geeignet, ein Ersatzmittel für Seife beim Reinigen der Wäsche zu sein. Die Flüssigkeit lässt sich nicht gut fassen, im offenen Gefässe bildet sich bald eine harte scharfe Kruste von ausgeschiedener Kieselsäure. Vermöge seines Alkaligehaltes reinigt Wasserglas zwar die Wäsche, allein die ausgeschiedene Kieselsäure reibt und schleift die Gespinnstfaser und greift sie dadurch in hohem Grade an, ein Umstand, der besonders Vohl [1]) veranlasst, den Zusatz von Wasserglas zur Seife als schädlich, ja als betrügerisch zu verwerfen. Indessen wird diese schädliche Wirkung der Kieselsäure bei dem neuen Waschpräparat, der Wasserglascomposition, vermieden, da das bei der Zersetzung der Seife sich ausscheidende saure fettsaure Alkali die freien feinen Kieselsäuretheilchen umhüllt und nur lose in den Geweben ablagert, so dass sie leicht durch Abspülen entfernt werden können. Auch A. Hilger [2]) in Erlangen spricht sich empfehlend für die sogenannte Wasserglascomposition aus.

Man hat versucht, die Sodafabrikation auf die Darstellung von Wasserglas zu basiren. Das nach der Methode von Gossage dargestellte Wasserglas [3]) kann mittelst Aetzkalk in kaustisches Natron umgewandelt werden, aus welchem durch Behandeln mit Kohlensäure Soda zu erhalten ist. Die directe Umwandlung des Silicats in Soda mittelst kohlensauren Kalkes gelingt nicht und die Fällung der Kieselsäure mit Kohlensäure ist wegen der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlags praktisch nicht ausführbar.

Das von Ungerer dargestellte Natriumsilicat [4]) wurde von ihm in der Glasfabrikation benutzt. Es ist fraglich, ob die Anwendung der fertig gebildeten kieselsauren Alkalien so vortheilhaft für die Glasfabrikation ist, wie es auf den ersten Anblick scheint. Ein Glassatz mit fertig gebildetem Natriumsilicat schmilzt zwar rasch nieder; da sich aber aus demselben kein oder sehr wenig Gas entwickelt, so wird das Glas weniger gut gemischt und daher leicht streifig. Man begegnet diesem Uebelstand einigermaassen durch den Kunstgriff, Kartoffeln oder Rüben auf den Boden des Glashafens zu bringen und den sich entwickelnden Dampf als Rührer zu benutzen. Ungerer hat so mit Hilfe seines Natriumsilicats ein billiges und gutes Glas von der Qualität der gewöhnlichen Wein- und Biergläser erhalten.

Auf andere Verwendungen des Wasserglases, bei welchen dasselbe die Soda zu ersetzen vermag, wie in der Bleicherei, in der Papierfabrikation u. s. w., wollen wir nur hindeuten.

---

[1]) H. Vohl, Dingl. pol. J. CCIV, 53; Wagn. Jahresber. 1872, 377.
[2]) A. Hilger, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872; Wagn. Jahresber. 1872, 376. [3]) S. o. S. 297. [4]) S. o. S. 297.

Streichholzfabrikanten streichen hier und da die gedrechselten Dosen anstatt mit Oelfarbe mit Wasserglasfarbe an, sie ist billiger, trocknet sofort und schützt die Schachteln gegen Verbrennen [1]).

Erwähnen wollen wir noch, dass Ingenieur Kremler [2]) das Wasserglas zur Conservirung der Eier anstatt der üblichen Kalkbeize empfiehlt. Die Eier sollen mit einer 30° warmen Wasserglaslösung behandelt werden. Sie schwimmen auf der Oberfläche und sind öfters unterzutauchen. Nach zehn Minuten sind sie fertig und werden auf einem hölzernen Rost trocknen gelassen. Die Eier erhalten so einen glänzenden luftdichten Ueberzug.

Schultheiss Rössler [3]) empfiehlt das Wasserglas zum Oculiren der Bäume an Stelle des Baumwachses. Ein Brei von Kreide und Wasserglas, mit welchem die wunden Stellen des Baumes bestrichen werden sollen, schützt gegen jeden Witterungseinfluss.

Wasserglas wird bisweilen zum Schlichten baumwollener Gewebe benutzt. Jedoch ist dies nicht unbedenklich, da, wie Crace-Calvert [4]) mitgetheilt hat, in dieser Weise appretirte Baumwollwaaren, die von England nach Südafrika geschickt wurden, in ganz verdorbenem Zustande am Orte ihrer Bestimmung angekommen sind, indem das Natriumsilicat unter dem Einflusse der Kohlensäure der Atmosphäre eine Zersetzung erlitten hatte, wobei sowohl durch directe Einwirkung des entstandenen kohlensauren Natrons, als auch durch die Ausscheidung der Kieselsäure das Zellgewebe des Stoffes zerstört worden war.

Auch in der Stoffdruckerei kann das Wasserglas Verwendung finden als Ersatz für das Albumin beim Fixiren der Farben. Die Farben werden erst kurz vor dem Druck mit dem Wasserglas gemischt. In dieser Weise bedruckte Zeuge widerstehen dem Waschen mit Seife vollständig, wenn nicht der Farbstoff selbst durch Alkali angegriffen wird [5]).

Einer ähnlichen Verwendung des Wasserglases oder mehr der darin enthaltenen Kieselsäure redet M. Reimann [6]) lebhaft das Wort. Er macht darauf aufmerksam, dass die Kieselsäure eine sehr bedeutende Absorptionskraft für gelöste Farbstoffe besitzt. Aus Wasserglaslösung gefällte Kieselsäure zeigt in überraschender Weise die Eigenschaft, bei Berührung mit Lösungen sogenannter substantiver

[1]) Vergl. hierüber, sowie über Wasserglas im Allgemeinen eine kleine Schrift von W. van Baerle, Wasserglasfabrikant in Worms: Erläuterungen über Wasserglas und Wasserglaspräparate. [2]) Kremler, Wochenschrift des niederösterr. Gewerbever. 1865, 191; Dingl. pol. J. CLXXVI, 246. [3]) Ill. deutsche Gewerbeztg. 1860, 248. [4]) Crace-Calvert, Chem. Soc. J. 1865, 70; Wagn. Jahresber. 1865, 580. [5]) Kuhlmann, Ill. deutsche Gewerbeztg. 1860, 88. [6]) M. Reimann, Reimann's Musterztg. 1870, 229; Dingl. pol. J. CXCVI, 530; Wagn. Jahresber. 1870, 630.

Farbstoffe denselben den Farbstoff zu entziehen und mit adjectiven Farben nach vorhergegangener Beizung sich ebenso zu färben, wie es die textile Faser thut; die Färbungen sind mindestens ebenso beständig, wie die der vegetabilischen Faser (der Baumwolle). Besonders leicht vereinigen sich die Anilinfarbstoffe mit der Kieselsäure. Gut ausgewaschenes Kieselsäurepulver färbt sich in Lösungen von Anilinfarben bald intensiv und behält die Färbung auch beim Waschen mit Wasser. Erst kochendes Wasser oder starker Weingeist vermag die Farbe zu entfernen. Es lassen sich so durch Färben von amorpher Kieselsäure mit Anilinfarben sehr schön gefärbte Pulver darstellen, welche sich wohl zu Anstrich- und Tapetendruckfarben eignen.

Wichtiger noch als diese Anwendung ist die Benutzung der Kieselsäure in der Färberei. Auf Faserstoffen, besonders auf Baumwolle, welche die substantiven Farbstoffe nicht direct ohne Vorbereitung aufnehmen, lassen sich diese und zumal die Anilinfarben mit Hilfe der Kieselsäure leicht fixiren. Ein blosses Durchziehen durch eine Auflösung von Wasserglas genügt, der Baumwolle farbenanziehende Eigenschaften zu geben. Noch besser treten diese hervor, wenn man das Wasserglas in der Faser zersetzt, indem man die mit der Silicatlösung getränkte Baumwolle in verdünnte Säure taucht, so dass die Faser sich mit einem Niederschlag von Kieselsäure bedeckt. Wäscht man dann gut aus und taucht die Baumwolle in die Farbstofflösung, so färbt sie sich lebhaft und frisch und, was ausserordentlich wichtig für die technische Anwendung ist, auch echter; die Farben widerstehen Alkalien und Seifenlösungen besser, als es bei Anwendung der vielfachen anderen Beizmittel, namentlich des bei der Baumwolle meistens benutzten Mordants, des Tannins, der Fall ist.

Die Kraft der Kieselsäure, Farbstoffe anzuziehen und festzuhalten, ist auch in der Wollfärberei von grossem Nutzen. Die Wolle ist — entgegengesetzt ihrem Verhalten gegen die übrigen Anilinfarbstoffe — nicht im Stande, das Anilingrün aufzunehmen. Eine Passage durch Wasserglas, Färben mit lauwarmer Anilingrünlösung und Durchziehen durch eine Säure führt hier leicht zu dem gewünschten Ziele.

Auch mit adjectiven Farben kann nach den Versuchen W. Reimann's die Kieselsäure gefärbt werden, da sie die verschiedenen Mordants, wie essigsaure Thonerde, essigsaures Eisenoxyd, ganz in derselben Weise aufnimmt, wie die vegetabilische Faser.

Dass es die Kieselsäure ist, welche die Farben fixirt und nicht etwa geringe fremde Beimengungen, zumal Alkali — denn auch alkalische Beizung vermag die Anilinfarben auf der Baumwolle zu fixiren — hat W. Reimann dadurch bewiesen, dass er alle auf Kieselsäure erhaltenen Färbungen auch auf Glas hervorgebracht hat, welches mit Flusssäure angeätzt war. Hier ist die Möglichkeit, dass freies Alkali zugegen sei, ausgeschlossen. Ist die Farbenanziehung der Kieselsäure

eine Folge der physikalischen Beschaffenheit ihrer Flächen, so muss angeätztes Glas dieselben oder ähnliche Resultate geben wie die Kieselsäure selbst. Und das ist in der That der Fall. Mit Flusssäure matt geätztes Glas nimmt die Anilinfarben ebenso auf, wie die Kieselsäure, ja die angeätzten Stellen können sogar durch Beizen mit adjectiven Farben gefärbt werden. Die Färbung erscheint wegen der geringen Ausdehnung der geätzten Schicht heller, sie ist aber ebenso beständig, als die bei der Kieselsäure beobachtete.

Wenn auch die technologische Wichtigkeit der Kieselsäure und der Silicate von keiner anderen Siliciumverbindung erreicht wird, so müssen wir doch einer Verbindung dieses Elements, der Kieselfluorwasserstoffsäure, und ihrer Derivate mit einigen Worten Erwähnung thun, da sie in neuerer Zeit nicht ohne Bedeutung für die chemische Technik geblieben sind.

Das Fluorsiliciumgas wurde schon von Scheele beobachtet; auch Priestley erhielt es, verwechselte es aber mit Flusssäure (*fluor acid air*); erst Gay-Lussac und Thenard ermittelten seine Natur und Zusammensetzung. Es entsteht immer, wenn Fluorwasserstoffsäure mit Kieselsäureanhydrid oder Silicaten zusammentrifft. Man könnte nun meinen, das Fluorsilicium, SiF_4, zersetze sich nach Analogie des Chlorsiliciums, $SiCl_4$, mit Wasser wiederum in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. In der That wird Kieselsäuregallerte abgeschieden, sobald Fluorsilicium und Wasser zusammen kommen, allein es entsteht nicht Flusssäure, sondern Kieselfluorwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,H_2SiF_6.$$

In den Laboratorien stellt man sich die Kieselflusssäure stets durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser dar. Die Darstellung des Fluorsiliciums aus Kieselerde, oder einem Silicat und Flussspath durch Intervention von Schwefelsäure zeigt sich aber im Grossen, auch wenn man statt des natürlichen Flussspaths das bei der Kryolithverarbeitung abfallende Fluorcalcium oder Kryolith selbst anwendet, nicht gut ausführbar. Die Eigenschaften der Kieselfluorwasserstoffsäure, besonders die merkwürdige Thatsache, dass sie gerade mit den Metallen, welche mit fast allen anderen Säuren leicht lösliche Salze bilden, nämlich mit den Alkalimetallen, schwer lösliche Verbindungen liefert, machen ihre technische Darstellung in hohem Grade wünschenswerth. Es ist besonders das Kieselfluorkalium, welches sich durch seine Unlöslichkeit auszeichnet, so dass die Kieselfluorwasserstoffsäure ein Mittel an die Hand giebt, Kalium von Natrium und Magnesium zu trennen. Auch das Kieselfluorbarium ist schwer löslich, während das Kieselfluorstrontium sehr löslich ist.

Nun hatten Gay-Lussac und Thenard bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung des Flussspaths diesen mit geschmol-

zenem Borsäureanhydrid zur Weissgluth erhitzt und auf diese Weise das Fluorbor entdeckt. Bei der Analogie, die zwischen Bor und Silicium statthat, lag es nahe, dem Borsäureanhydrid Kieselsäureanhydrid zu substituiren, um Fluorsilicium zu erhalten. Die dahin ausgeführten Versuche blieben indess ohne Erfolg. Auch Sainte-Claire Deville suchte in dieser Weise Fluorsilicium darzustellen; er erhitzte aber das Gemisch von Sand und Flussspath unter Zutritt von Wasserdampf, und erhielt so zwar nicht Fluorsilicium, sondern gleich Kieselflusssäure. Die Versuche im Grossen entsprachen aber nicht den Erwartungen, die das Experiment im Kleinen hervorgerufen hatte [1]).

Tessié du Motay in Metz war der erste, der, auf früheren Versuchen und den Rathschlägen Sainte-Claire Deville's und Lechatellier's fussend, die fabrikmässige Darstellung des Fluorsiliciums ermöglichte, indem er die reducirende Kraft der Kohle zu Hilfe nahm. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kieselerde, Flussspath und Kohle in einer Retorte wird eine Quantität Kohlenoxyd erzeugt, welche einem Drittel des in der Kieselerde enthaltenen Sauerstoffs entspricht. Die Kohle wirkt also reducirend auf die Kieselsäure. Etwa 60 p. C. des im Fluorcalcium enthaltenen Fluors werden als Fluorsilicium gewonnen.

Im Grossen führt Tessié du Motay die Operation in der Weise aus, dass Flussspath, Kieselerde und Thon in solchen Proportionen mit einander vermischt werden, dass Fluorsilicium und Schlacken, welche den Hohofenschlacken ähnlich sind, entstehen können. Das gepulverte Gemenge wird mit einer hinreichenden Menge Kohle vermischt und mit Wasser befeuchtet. Die Masse wird dann zu Ziegeln geformt, welche nach dem Trocknen mit einer gewissen Menge Coke in Schachtöfen von 10 bis 12 m Höhe geworfen werden; dieselben sind schon mit glühenden Coke angefüllt. Die Praxis ist dieselbe wie beim Eisenhohofen. Indem die Charge niederschmilzt, entwickeln sich reichliche Mengen Fluorsiliciumgas. Die Schlacke, welche man erhält, besteht hauptsächlich aus Calciumsilicat, enthält aber immer noch 15 bis 20 p. C. des angewendeten Flussspaths. Die Gase, welche ausser aus Fluorsilicium noch aus Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen, werden in einem Apparat gesammelt, der sich über der Gicht befindet, und von hier aus in grosse hölzerne Condensationsgefässe geleitet. In diesen sind geneigte Glasplatten aufgestellt, welche beständig von Wasser bespült werden. Das Gas passirt die schmalen Zwischenräume, welche die Scheiben von einander trennen, und zersetzt sich in Berührung mit dem Wasser. Die Kieselsäure lagert sich am Boden des Gefässes ab; die Kieselflusssäure wird gelöst. Von dem letzten der vorhandenen fünf Condensationsgefässe wird die Flüssigkeit auf die Glasscheiben des vorletzten gebracht und so weiter, so dass durch diese methodische

---

[1]) Balard, Rapports du Jury international; Paris 1868, t. VII, 135.

Circulation eine möglichst concentrirte Säure erhalten wird. Ein Rührapparat, der sich mit grosser Geschwindigkeit bewegt und das Wasser in Tröpfchen zertheilt, wird die Zersetzung erleichtern und mit Vortheil die Glasplatten ersetzen. Es ist nicht wohl möglich, eine Säure von grösserer Dichtigkeit als 10° B. darzustellen; für die technische Verwendung begnügt man sich mit einer Säure von 5° B. Eine Säure von 10° B. oder 1·072 Vol.-Gew. enthält nach Stolba [1]) nahezu 9 p.C. $2HF, SiF_4$; eine solche von 5° B. oder 1·034 Vol.-Gew. 4·3 p.C. $2HF, SiF_4$. 100 l einer solchen Säure sind 9 Kg Kammerschwefelsäure äquivalent. Da ihr Herstellungspreis mindestens 2 Francs beträgt und derjenige der Schwefelsäure sich auf ungefähr 50 Cent. beläuft, so leuchtet es ein, dass die Kieselflusssäure, da sie viermal theurer als Schwefelsäure ist, niemals wegen ihrer Eigenschaft als Säure im Allgemeinen Verwendung finden kann, sondern nur wegen ihrer besonderen Eigenschaften [2]).

Tessié du Motay hatte sich zur Ausbeutung seiner Entdeckung mit dem Fabrikbesitzer E. Karcher in Saarbrücken verbunden. Beide associirten sich noch mit anderen Industriellen, und nachdem Ferd. Bothe den Process einer sorgfältigen wissenschaftlichen Prüfung und Durcharbeitung unterzogen hatte, wurde eine Fabrik in der Nähe von Saargemünd, bei Grossblittersdorf-Welferdingen a. d. Saar, errichtet, in welcher nach der eben angegebenen Methode bis zum Kriege von 1870/71 gearbeitet wurde. Die Wichtigkeit des beschriebenen Fabrikationszweiges wurde bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung von 1867 durch Verleihung der goldenen Medaille an Tessié du Motay anerkannt [3]).

Der Betrieb der erwähnten Fabrik ist freilich seit dem grossen Kriege, während welcher Zeit dieselbe still stand, nicht wieder aufgenommen worden, und hieran sind die Zeitverhältnisse nicht allein schuld — das Verfahren selbst zeigte sich bei der Anwendung im Grossen noch mancher Verbesserungen bedürftig. Es stellte sich heraus, dass die Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser durchaus nicht vollständig erfolge, wodurch sowohl beträchtliche Verluste hervorgerufen wurden, als auch Verdriesslichkeiten mit der Nachbarschaft entstanden. Ferner tritt bei dem Process Fluorwasserstoffsäure auf, welche trotz längerer Einwirkung auf die Kieselsäure aus der wässerigen Säurelösung nicht vollständig zu entfernen ist und bei der Hauptanwendung der Kieselflusssäure, der Zersetzung des Chlorkaliums und Chlornatriums überaus störend einwirkt. Endlich — und dies ist das Haupthinderniss einer erfolgreichen Fabrikation der Säure — zeigte sich, dass das bei

---

[1]) Stolba, Journ. f. prakt. Chem. LXXXIX, 129; XC, 193. [2]) Balard, Rapports du Jury international; Paris 1868, t. VII, 136. [3]) Wagn. Jahresber. 1868, 265.

der eben erwähnten Zersetzung entstehende Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium nur unvollständig durch Hitze in Fluorsilicium und Alkalifluorür zerlegt wird [1]).

Was die Anwendung der Kieselflusssäure betrifft, so liegt es vor Allem nahe, ihre Eigenschaft, mit den Alkalien schwer lösliche Verbindungen zu bilden, zu verwerthen. Die Erzeugung von Kieselfluorkalium aus Stassfurter Kalisalzen ist in der That die wichtigste Anwendung, welche die Säure findet. Einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, welche in grossen Holzbottichen enthalten ist, wird die entsprechende Menge Kieselfluorwasserstoffsäure (100 l Säure von 5° B. auf 7 Kg Chlorkalium) zugesetzt. Wenn der gelatinöse Niederschlag sich abgesetzt hat, lässt man die darüber stehende Flüssigkeit ablaufen. Diese enthält eine der verbrauchten Menge Kieselflusssäure äquivalente Menge Salzsäure. Man sammelt den Niederschlag auf Filzfiltern, lässt abtropfen und trocknet. Der Verkaufspreis dieses Products ist 120 Frcs. für 100 Kg [2]). Wenn man sich erinnert, dass das Kieselfluormagnesium sehr löslich ist, so leuchtet es ein, dass durch diesen Process die Kaliumsalze von den sie begleitenden Magnesiumverbindungen sowohl in den Stassfurter Salzen als auch in den Mutterlaugen der Kochsalzgewinnung aus dem Meerwasser leicht zu trennen sind. Auch die Natriumverbindungen können als Kieselfluornatrium gefällt werden, obgleich dasselbe nicht so unlöslich ist, wie das entsprechende Kaliumsalz.

Die beiden alkalischen Kieselfluorverbindungen sollen nun in kaustisches Alkali umgewandelt werden. Wenn man dieselben in Gasretorten erhitzt, so entweicht Fluorsiliciumgas, welches man ebenso mit Wasser zersetzt, wie das im Schachtofen erzeugte, und es bleibt das Alkalifluorür zurück. Indess ist diese Zersetzung leider keineswegs vollständig. In Grossblittersdorf zeigte sich, dass selbst nach vierundzwanzigstündigem Glühen bei Anwendung sowohl von comprimirter, als verdünnter Luft, trotz heftigster Gluth, stets eine grosse Menge unzersetzter Substanz zurückblieb [3]). Die alkalischen Fluorüre können nun wegen der Unlöslichkeit des Fluorcalciums mit Aetzkalk zersetzt werden, oder nach einem Verfahren, welches sich W. Kessler [4]) zur Darstellung von Soda aus Kochsalz mittelst Kieselflusssäure hat patentiren lassen, mit kohlensaurem Kalk selbst sich umsetzen. Schon durch Kochen mit Kreide wird das Fluornatrium oder -kalium in Soda resp. Potasche übergeführt, wobei Fluorcalcium als Nebenproduct erhalten wird, welches wiederum zur Bereitung von Kieselfluorwasserstoff-

---

[1]) Diese Mittheilungen verdankt der Berichterstatter der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bothe, jetzigen Directors der Gewerbeschule zu Görlitz.
[2]) Balard a. a. O. [3]) Briefl. Mittheilung des Hrn. Dr. Bothe.
[4]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, 30; Wagn. Jahresber. 1863, 228.

säure benutzt wird. Selbst das ungeglühte Kieselfluornatrium lässt sich nach Kessler durch Kochen mit Kreide in Soda überführen.

Die Zerlegbarkeit der Chloralkalien durch Kieselflusssäure und die Darstellung von kaustischem und kohlensaurem Alkali aus dem Kieselfluornatrium und -kalium ist nichts Neues. Im Jahre 1837 schon wurde den Chemikern Spilsbury und Maugham für England eine Methode der Sodagewinnung mittelst Kieselflusssäure und Kochsalz patentirt. Auch Anthon fand bei Versuchen im Jahre 1840 das Verfahren gut und billig. Ebenso verwendeten Lechatelier und Kessler im Jahre 1858 die Kieselflusssäure mit Erfolg zur Sodafabrikation. Immerhin gebührt Tessié du Motay das Verdienst, die Fabrikation der Kieselflusssäure zuerst in grossem Maassstabe ausgeführt zu haben.

Die Darstellung der ätzenden und kohlensauren Alkalien ist nicht der einzige Nutzen, den die Kieselflusssäure der Industrie bringt.

Das Kieselfluorkalium an sich ist eine sehr geeignete Verbindung, in welcher Kali, dieses werthvolle Nahrungsmittel der Pflanze, derselben zugeführt werden kann. Die Kieselflusssäure ist auch zum Aufschliessen der Knochen, der Phosphorite, der Sombrerite in der Fabrikation der künstlichen Dünger vorgeschlagen worden.

Die Kieselflusssäure könnte auch für die Zuckerfabrikation von grosser Wichtigkeit werden. Die Salze, besonders die Alkalisalze, welche in der Melasse enthalten sind, bilden eines der Hindernisse der Gewinnung des in der Melasse enthaltenen krystallisirbaren Zuckers. Wie V. Kletzinsky[1]) und später Marix vorgeschlagen haben, können diese Salze zweckmässig durch Kieselflusssäure entfernt werden. Nach Marix[2]) ist die Melasse mit soviel Wasser zu verdünnen, dass sie die dickliche Beschaffenheit verliert. Sodann wird sie mit der angemessenen Menge Kieselflusssäure vermischt, worauf die Alkalien allmählich sich als Kieselfluormetalle abscheiden. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird, um etwa überschüssig zugesetzte Säure abzustumpfen, mit Kreide behandelt und dann nochmals filtrirt, worauf man sie zur Gewinnung des Zuckers in gewöhnlicher Weise weiter behandelt. Dies Verfahren kann auch bei dem Saft der Rüben und des Zuckerrohrs entweder vor oder nach der Läuterung angewendet werden. Wegen der Kostspieligkeit der Kieselfluorwasserstoffsäure sind diese Vorschläge nur an wenigen Orten zur Ausführung gekommen. Im Augenblick wird die Kieselfluorwasserstoffsäure in der Zuckerindustrie nicht mehr angewendet.

Combe und Wright[3]) empfehlen die Anwendung der Kiesel-

---

[1]) Kletzinsky, Mittheil. aus dem Gebiete der Chemie, Wien 1865, 47; Wagn. Jahresber. 1865, 495. [2]) Marix, Annal. du Génie civil, Avril 1869, 299; Bull. Soc. Chim. 1869, 346; Wagn. Jahresber. 1869, 417. [3]) F. Combe u. J. Wright, Génie industriel, Janv. 1864, 50; Wagn. Jahresber. 1864, 310.

fluorwasserstoffsäure in der Glas- und Porcellanfabrikation. Sie wollen bei der Bereitung des Glases anstatt des gewöhnlichen Kalks Kieselfluorcalcium allein oder neben Kieselfluorbarium verwenden; auch anstatt des kohlensauren Kaliums sei zweckmässig Kieselfluorkalium zu nehmen. Weit wichtiger noch sei die Substitution der Borsäure durch Kieselflusssäure in ihrer Verbindung mit Kalk, Thonerde und anderen Basen in der englischen Thonwaarenindustrie. Diese Anwendung der Kieselfluormetalle in der Glasindustrie und Keramik dürfte aber wegen der Entwickelung von Fluorsiliciumdämpfen beim Schmelzen, worauf auch F. Stolba aufmerksam macht [1]), sich nicht wohl ausführen lassen.

Dass die Kieselflusssäure zur Herstellung künstlicher Steine, zur Fixation der Farben in der Stereochromie, zur Fabrikation der Weinsäure, als Surrogat dieser Säure sowie als Beizmittel anstatt des Kuhkothbades in der Färberei und dem Zeugdruck, zum Weisssieden der Stecknadeln, zum Entkalken des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation und zu mancherlei anderen Verwendungen vorgeschlagen und benutzt worden ist, wollen wir einfach constatiren.

Zu erwähnen ist noch, dass die feinere Metalltechnik in der Kieselflusssäure ein Aetzmittel besitzt, durch welches eine unvergleichlich schöne Patina auf Messing, Bronze, Zink und Neusilber hervorgebracht werden kann. Eine französische Fabrik verwendete Kieselfluornatrium zur Herstellung siliciumreicher harter Legirungen.

Neuerdings hat man die Säure auch in die Ammoniakindustrie einzuführen gesucht. T. Christi [2]) erhielt in England ein Patent auf die Behandlung ammoniakalischer Wasser, nach welchem Ammoniak und andere Stickstoffverbindungen enthaltende Wasser, die aus Gasanstalten, Cloaken u. s. w. herrühren, angesäuert und sodann mit einer Lösung von Kieselflusssäure, Fluorsilicium, Chlorsilicium oder einem alkalischen Silicate vermengt werden. Die Siliciumverbindung reisst suspendirte und gelöste Körper nieder. Der entstehende halbfeste Niederschlag, vom Patentinhaber „Silicoïd" genannt, bildet das Rohmaterial, aus welchem in bekannter Weise Ammoniaksalze gewonnen werden.

Wenn auch die Kieselfluorwasserstoffsäure der chemischen Technik schon recht nützliche Dienste erwiesen hat, so scheint sie doch noch nicht allseitig diejenige Beachtung zu finden, welche der mannichfachen Anwendbarkeit dieser so nützlichen und leicht gewinnbaren Säure entspräche, und es ist sehr zu wünschen, dass Wissenschaft und Industrie ihre vereinten Bestrebungen darauf richten, die noch vorhandenen Mängel in der Fabrikation der Säure zu beseitigen.

---

1) F. Stolba, Journ. f. prakt. Chemie, XCVI, 34. 2) T. Christi, Ber. Chem. Ges. 1873, 977; Wagn. Jahresber. 1873, 312.

Auszeichnungen für Siliciumverbindungen auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

BAERLE, VAN u. Co.	*Worms*	[47]	Wasserglas und Wasserglasseife.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

DEIKE, G. H.	*Hannover*	[49]	Wasserglas.

Bor und seine Verbindungen.

Von Dr. Ferd. Tiemann

in Berlin.

Bor. Das Bor steht in seinen Eigenschaften dem Kohlenstoff und dem Silicium am nächsten; es kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung, in der Form von Borsäure und borsauren Salzen vor.

Das von Gay-Lussac und Thenard im Jahre 1808 zuerst isolirte Bor konnte lange Zeit nur in der Gestalt eines amorphen braunschwarzen Pulvers erhalten werden, und es blieb Wöhler und St. Claire-Deville, welche ihre Versuche unabhängig von einander begonnen hatten, aber gemeinschaftlich vollendeten, vorbehalten, die wahren Eigenschaften dieses Körpers festzustellen. Nach diesen Forschern tritt das Bor in zwei verschiedenen Modificationen auf, krystallisirt, durchsichtig, dem Diamant entsprechend und amorph ähnlich der Kohle. Anfangs glaubten dieselben noch eine zweite krystallisirte, undurchsichtige, mit dem Graphit correspondirende Modification des Bors entdeckt zu haben; neuere Beobachtungen von Wöhler[1]) haben jedoch dargethan, dass die undurchsichtigen Krystalle nicht sowohl aus reinem Bor als vielmehr aus einer Verbindung von Bor und Aluminium bestehen.

Das krystallisirte Bor erhält man, wenn man entweder Borsäureanhydrid bei sehr hoher Temperatur (Schmelzhitze des Nickels) mit Aluminium reducirt oder amorphes Bor bei der nämlichen Temperatur in geschmolzenem Aluminium auflöst und erkalten lässt. Die in dem Aluminium eingebetteten Borkrystalle werden von ersterem durch Behandlung mit Säuren getrennt. In beiden Fällen tritt auch Boraluminium in der Gestalt von in Säuren ebenfalls unlöslichen, undurchsichtigen, sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe auf, welche sich von den eigentlichen Borkrystallen leicht durch Abschlämmen trennen lassen.

---

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 268.

Das krystallisirte Bor, dessen Grundform ein quadratisches Prisma ist, zeigt je nach den verschiedenen Beimengungen verschiedene, granatrothe, gelbe bis wasserhelle Farben. Es besitzt Glanz und Lichtbrechungsvermögen in sehr hohem Grade und kann in dieser Beziehung nur mit dem Diamant verglichen werden. Die Borkrystalle ritzen den Corund und orientalischen Rubin, welche dem Diamant in der Härte am nächsten stehen, mit Leichtigkeit, und selbst geschliffener Diamant wird bei dem Zerdrücken der Borkrystalle schwach angegriffen.

Die merkwürdigen an die des Diamanten erinnernden Eigenschaften des krystallisirten Bors schienen zu der Erwartung zu berechtigen, dass die Technik sich alsbald eines so schätzbaren Materials bemächtigen werde. Diese Erwartung ist jedoch bis jetzt nicht in Erfüllung gegangen.

Das Studium des elementaren Bors, zumal der amorphen Modification hat zu einigen Ergebnissen geführt, welche, obwohl bis jetzt eines industriellen Interesses entbehrend, gleichwohl Erwähnung verdienen, weil sie den Speculationen über die Bildung der technisch wichtigen Borsäure zu Hilfe zu kommen scheinen.

Bei dem Erhitzen von amorphem Bor in der Luft entsteht neben Borsäureanhydrid Stickstoffbor. Diese Verwandtschaft des Bors zum Stickstoff ist sehr bemerkenswerth; sie ist so gross, dass das Bor einer Reihe von Stickstoffverbindungen den Stickstoff entzieht, so z. B. dem Ammoniak, Stickoxyd etc. Der Borstickstoff ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig und wird erst bei Rothgluth durch Wasserdampf in Borsäure und Ammoniak zerlegt.

Auch gegen Schwefelwaserstoff verhält sich das amorphe Bor ähnlich wie gegen Ammoniak; es entzieht dem Schwefelwasserstoff schon bei gelindem Anwärmen den Schwefel, indem es sich damit zu Schwefelbor verbindet, welche letztere Verbindung in dem Gasstrom des gleichzeitig in Freiheit gesetzten Wasserstoffs theilweise sublimirt. Das Schwefelbor wird, wenn es mit Wasser zusammen kommt, sofort in Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Borsäure. Von den technisch wichtigen Borverbindungen ist zunächst die Borsäure, H_3BO_3, zu erwähnen.

Dieselbe findet sich fertiggebildet, wenn auch nur in geringer Menge in gewissen, dem Inneren der Erde entströmenden vulcanischen Dämpfen, welche, wenn sie vor ihrem Austritt in die Atmosphäre durch Wasser streichen, die Borsäure theilweise an letzteres abgeben und so das Entstehen verdünnter Borsäurelösungen veranlassen. Solchen Ursprungs sind die Borsäure-Lagoni der toscanischen Maremma; ähnliche Emanationen hat man neuerdings in Californien, hauptsächlich in dem Districte Nevada beobachtet. Das zuerst erwähnte Vorkommen ist von besonderer Wichtigkeit, insofern Toscana während

geraumer Zeit fast ausschliesslich die beträchtliche für industrielle Zwecke erforderliche Borsäuremenge geliefert hat und auch heute noch, obwohl man neue ebenfalls reichhaltige Borsäurequellen entdeckt hat, in dieser Beziehung den ersten Rang einnimmt. Es ist daher der Gewinnung der Borsäure in Toscana ein besonderer Aufsatz von Dr. Karl Kurtz, die Borsäurefabrikation in Toscana (Seite 343), gewidmet worden.

Freie Borsäure, deren Verflüchtigung durch Wasserdämpfe vermittelt wird, entweicht auch aus einigen Vulcanen und setzt sich an dem Gestein der Kratermündung ab. Erhebliche Mengen davon finden sich neben Schwefel und Salmiak z. B. im Krater der Insel Volcano, geringere Mengen im Krater des Vesuvs etc. Auf der Insel Volcano ist die Borsäure Gegenstand technischer Gewinnung.

Trocknet man die krystallisirte Borsäure H_3BO_3 bei 100° C., so geht Wasser weg und es bleibt eine an Wasser ärmere Borsäure (Metaborsäure genannt) zurück:

$$H_3BO_3 - H_2O = HBO_2.$$

Erhitzt man diese zum Glühen, so verliert sie abermals Wasser und es entsteht das Anhydrid der Borsäure:

$$2\,HBO_2 - H_2O = B_2O_3.$$

Wenn man die Borsäure (H_3BO_3) längere Zeit bei einer Temperatur von 140 bis 160° erhält, so verliert sie mehr Wasser, als der Metaborsäure (HBO_2) entspricht, ohne jedoch bereits in das Anhydrid (B_2O_3) überzugehen; es wird eine zweite intermediäre Säure gebildet, welche aus 4 Mol. Borsäure nach der Gleichung:

$$4\,H_3BO_3 - 5\,H_2O = H_2B_4O_7$$

entsteht, eine Säure, welche insofern ein gewisses Interesse beansprucht, als das derselben entsprechende secundäre Natriumsalz die wichtigste Borsäureverbindung, der bekannte Borax, ist. Durch Vereinigung einer noch grösseren Anzahl von Borsäuremolecülen unter Austritt von mehr oder weniger Wasser können sich noch weitere intermediäre Borsäuren erzeugen, von denen sich verschiedene natürliche Borate ableiten lassen. (Vergl. auch S. 288 dieses Berichtes.)

Die Borsäure als solche findet eine nur beschränkte Anwendung, der grösste Theil der alljährlich fabricirten, bedeutenden Mengen dieser Säure wird zur Darstellung von Natriumborat, von Borax, verwendet.

Borax. Das borsaure Natrium, $Na_2B_4O_7$, kommt in zwei verschiedenen Formen in den Handel: als gewöhnlicher oder prismatischer Borax mit 10 Mol. Wasser und als octaëdrischer, Juwelier- oder Rindenborax mit 5 Mol. Wasser krystallisirt. Das letztere Salz erhält man, wenn man Boraxlösungen von bestimmter Concentration (30° B.) langsam abkühlen lässt; es beginnt dann bei 79° C. die Krystallisation von octaëdrischem

Borax und dauert fort, bis die Temperatur der Flüssigkeit bis auf 56° C. gesunken ist. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich nur der gewöhnliche, d. h. zehnfach gewässerte Borax ab. Nach mehrstündigem Kochen der Lösung soll sich bei dem nachherigen Erkalten eine grössere Quantität von octaëdrischem Borax ausscheiden, selbst wenn die Temperatur etwas unter 56° C. sinkt. Zu der Fabrikation von gewöhnlichem oder prismatischem Borax stellt man sich verdünntere Lösungen von nur 20 bis 22° B. dar, lässt ebenfalls so langsam als möglich erkalten und sammelt die Krystallisationen, welche fallen, bevor die Flüssigkeit sich bis auf 27° C. abgekühlt hat; bei niederer Temperatur scheidet sich der Borax meist etwas gefärbt aus. Es resultirt hierbei nur das zehnfach gewässerte Salz. Eine möglichst langsame Abkühlung ist zur Erzielung grosser Krystalle unumgänglich nothwendig, auch bekommen die Krystalle im anderen Falle leicht Risse, zerbröckeln und springen beim Gebrauch zum Löthen. Nach Schwarzenberg [1]) sollen grosse Krystalle nur dann erhalten werden, wenn die Boraxlösung etwas mehr Alkali enthält, als der Zusammensetzung des Borax entspricht, weshalb man bei dem Umkrystallisiren dieses Salzes 5 p. C., nach anderen Angaben 12 p. C. vom Gewichte desselben an krystallisirter Soda hinzusetzt, wodurch zugleich in der unreinen Verbindung etwa vorhandene alkalische Erden entfernt werden.

Die Darstellung von Borax aus Borsäure ist eine ungemein einfache Operation, so lange man es mit reiner Borsäure zu thun hat; man braucht zu dem Ende nur kohlensaures Natrium und Borsäure zusammen in den durch die Zusammensetzung des Borax gegebenen Gewichtsverhältnissen in heissem Wasser aufzulösen, bis die Lösung die erforderliche Concentration erlangt hat, und bei dem darauf folgenden Krystallisirenlassen die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten.

Allein die rohe Borsäure des Handels ist weit davon entfernt, ein chemisch reines Präparat zu sein, sie enthält noch namhafte Mengen von Sulfaten des Ammoniaks (8 p. C. und mehr) des Magnesiums, Calciums, Natriums, zuweilen auch Chloride dieser Metalle etc. Diese unreine Säure wurde früher ausschliesslich auf nassem Wege durch Behandlung mit Soda in Borax umgewandelt. Das Verfahren, welches man anwendete, ist folgendes: 100 Thle. Borsäure erfordern 110 bis 120 Thle. krystallisirter Soda oder deren Aequivalent calcinirter Soda; man löst erst die Soda auf und trägt alsdann die Borsäure in Portionen von etwa 10 Pfd. ein. Die Einwirkung geschieht in einem Apparate, welcher gestattet, das mit der freiwerdenden Kohlensäure aus den Ammoniaksalzen der rohen Borsäure durch Soda gleichzeitig entwickelte Ammoniak in ein zweites mit Salzsäure oder Schwefelsäure gefülltes Gefäss zu leiten, um es als

---

[1]) Philipp Schwarzenberg: Die Borsäure; Bolley's Technologie, Bd. II, Gr. I, 61.

Ammonium-sulfat oder -chlorid zu gute zu machen. Die durch zehn- bis zwölfstündiges Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit wird in Bleigefässe, welche in Holzkästen einsitzen, zur Krystallisation abgezogen.

Die Mutterlauge kann bei den folgenden Operationen wieder verwerthet werden. Da aber die rohe Borsäure eine grosse Menge von Sulfaten enthält, welche sich sämmtlich mit Natriumcarbonat zu Glaubersalz umsetzen, so reichert sich dieses Salz in den Laugen bald so an, dass es herauskrystallisirt. Die Löslichkeit des Glaubersalzes ist bei 33° C. am grössten; es beginnt daher, selbst gesättigte Lösungen vorausgesetzt, erst auszukrystallisiren, nachdem sich der Borax fast vollständig abgeschieden hat. Man zieht aus diesem Grunde die glaubersalzreichen Boraxlaugen von den bereits ausgeschiedenen Boraxkrystallen ab, sobald die Temperatur auf 33° C. gesunken ist, lässt das bei weiterer Abkühlung sich ausscheidende Natriumsulfat in gesonderten Gefässen krystallisiren und ist alsdann im Stande, aus den Mutterlaugen der Glaubersalzkrystallisation durch geeignetes Verdampfen und abermaliges Abkühlen noch eine Quantität unreinen Borax zu gewinnen.

Neben der früher fast ausschliesslich und auch heute noch vielfach angewandten Methode der Boraxdarstellung auf nassem Wege kommt nach Berichten von G. Lunge[1]) in neuester Zeit ein Verfahren in Aufnahme, welches das zu erreichende Ziel auf trockenem Wege anstrebt. Zu diesem Ende schmilzt man rohe Borsäure mit dem halben Gewicht calcinirter Soda in einem Flammofen und leitet die entwickelten Gase (Kohlensäure und Ammoniak) in eine Verdichtungskammer. In letzterer schlägt sich alles Ammoniak als Ammoniumcarbonat nieder. Die Schmelze wird in eisernen Kesseln ausgelaugt, und die erhaltene Lösung nach der Klärung in kleinen Gefässen möglichst langsam abgekühlt, um gute Krystalle zu erzielen. Wie bei allen derartigen im Flammofen und eisernen Gefässen ausgeführten Operationen gelangt auch hier Eisen in die Lösung, welches in Form so fein zertheilten Oxydhydrats in der Flüssigkeit suspendirt ist, dass es sich durch Absetzenlassen allein nicht entfernen lässt. Lunge beschreibt indessen einen Kunstgriff, mit Hilfe dessen diese Abscheidung gleichwohl gelingt. Man versetzt nämlich die Boraxlauge mit einer kleinen Menge von Sodarückständen (40 Ctr. Lauge mit etwa $^1/_2$ Kg der Rückstände), welche bekanntlich neben freiem Kalk und Calciumcarbonat vorwiegend Calciumsulfid enthalten. Die letztere Verbindung zersetzt sich mit dem Eisenoxydhydrat zu Eisensulfid und Kalkhydrat und gleichzeitig wird durch den Kalk eine kleine Menge Calciumborat aus der Lösung ausgefällt. Obgleich nun Eisensulfid ebenfalls eine sehr voluminöse und sich nur schwierig absetzende Substanz ist, so wird es

---

[1]) G. Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXI, 370; Wagn. Jahresber. 1865, 247.

doch von dem zugleich gebildeten dichteren unlöslichen Calciumborat mit niedergerissen, ein Umstand, welcher die völlige Klärung der Lösung in kurzer Zeit herbeiführt.

Natürliches Vorkommen von Borax und anderen borsauren Salzen. Das borsaure Natrium kommt in der Form des zehnfach gewässerten Salzes in der Natur vor und führt als Mineral den Namen Tincal. Es findet sich in Südamerika, vorzugsweise aber in Asien in Thibet, auf Ceylon, in Persien und in grosser Menge auch in Nordamerika in Californien und bleibt beim Austrocknen von Seen, in deren Wasser es enthalten ist, zurück. Die Fundorte in Thibet und Ceylon sind seit langer Zeit bekannt; der vor der Entwickelung der toscanischen Borsäureindustrie in den Handel kommende Borax entstammte ausschliesslich diesen Quellen.

Ueber die Entdeckung des californischen Vorkommens giebt Daubrée[1]) interessante Notizen:

Die Herren Veatch und Trask beobachteten im Jahre 1854, dass das Wasser gewisser Thermen Californiens beim Verdampfen Krystalle hinterliess, welche ihren äusseren Eigenschaften nach die grösste Aehnlichkeit mit Borax hatten und welche sich bei der später damit angestellten chemischen Analyse in der That als aus borsaurem Natrium bestehend erwiesen. Nachdem so der erste Anstoss gegeben war, fand man in der Nachbarschaft zahlreiche boraxhaltige warme Quellen auf; ein Jäger endlich entdeckte am Ufer des Clear Lake, in einer weissen staubigen Erde eingebettet, schöne Krystalle, welche ein Engländer, der früher in einer Boraxfabrik beschäftigt gewesen war, sofort als Borax erkannte. Das Wasser des Clear Lake erwies sich stark boraxhaltig und alsbald wurde eine californische Compagnie zur Ausbeutung dieses Boraxvorkommens gebildet.

Der Clear Lake[2]), welcher später auch Borax Lake genannt wurde, liegt auf einer kleinen Halbinsel Californiens, nördlich von San Francisco im Napathal. Er ist der mit Wasser angefüllte Krater eines erloschenen Vulcans, im Mittel 4000 Fuss lang und 1800 Fuss breit, und trocknet zu Zeiten fast vollständig aus[3]). 13 Gallonen Wasser liefern etwa 1 Pfd. krystallisirten Boraxes. Der Boden des Sees besteht aus einem bläulichen Schlamm, in welchem Boraxkrystalle eingebettet sind. Dieser Schlamm enthält nach Daubrée bis auf 3 m von der Oberfläche in 100 Theilen 15 Theile Borax, 28 Theile Natriumcarbonat und 8·25 Theile Kochsalz. Aus einer Tiefe von 20 m heraufgeholter Schlamm ergab bei der Analyse noch 3·5 p. C. Borax.

---

[1]) Daubrée, Rapports du Jury international de l'exposition universelle de 1867 à Paris, V, 226. [2]) Deutsche Industrieztg. 1867, 98. [3]) Arch. Campbell, Chem. News 1870, Nro. 535, 90; Dingl. pol. J. CXCVI, 584.

Zur Gewinnung des Borax senkt man eiserne Kästen in den See ein, entfernt das Wasser durch Auspumpen und gräbt danach den Boden aus.

Die fertig gebildeten Boraxkrystalle werden von chinesischen Arbeitern ausgelesen, den Rest laugt man mit Wasser aus und erhält nach dem Eindampfen neue Mengen von Boraxkrystallisationen.

Nach Philipps[1]) werden aus dem Borax-Lake täglich etwa 1500 Kg rohen Boraxes gewonnen. Derselbe besteht in 100 Theilen aus:

51·85	trockenem Borax,
45·44	Krystallwasser,
1·42	unlöslichen Substanzen,
0·06	Natriumsulfat,
0·08	Kochsalz,
1·15	Natriumphosphat.

Ein anderes erst neuerdings allgemeiner bekannt gewordenes Vorkommen von Borax ist das in dem Ourmiahsee in Persien. Das zur Boraxdarstellung verwandte Wasser dieses Sees enthält nach Hrn. Abich 1/2 p. C. Borax[2]).

Das wichtigste Borsäuremineral nach dem Tincal ist der Boronatrocalcit, welcher ein Doppelsalz von Calcium- und Natriumborat ist und welchem nach Rammelsberg die Formel:

$$Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18 \text{ aq.}$$

zukommt.

Grosse Lager dieses Minerals befinden sich in Chile und Peru in unmittelbarer Nähe des bekannten Natronsalpeterfeldes, bei Windsor auf Clifton in Neuschottland, an der Westküste von Afrika, und in Californien. Der Boronatrocalcit bildet meist zu Tage stehende Ablagerungen von sandiger Structur, welche reichlich mit Knollen von Haselnussgrösse bis zur Grösse eines Gänseeies vermischt sind.

Die Knollen haben auf dem Bruche ein strahlig krystallinisches, seideglänzendes Gefüge und sind meist von grau weisser, zuweilen auch von rein weisser Farbe.

Hr. H. Reck[3]) berichtet über die Boronatrocalcitlager in der Provinz Tarapaca in Peru. Dieses Mineral kommt in der dort befindlichen Pampa del Tamarugal sowohl an den Grenzen der Salpeterfelder als auch isolirt vor und findet sich in der Form von einzeln nebeneinander liegenden dicken Knollen in einer weichen, weisslichen, thonigen Sanderde eingelagert. Die Arbeiter, welche mit der Förderung beschäftigt werden, erkennen das Vorhandensein dieser Knollen an äusseren Anzeichen, zumal an der die Oberfläche bedeckenden dünnen

---

[1]) Philipps, Bull. Soc. d'Encour. Dec. 1869, 712; Chem. News 1870, Nro. 534, 82. [2]) Daubrée, in der bereits citirten Abhandlung. [3]) H. Reck, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1863, 228; Wagn. Jahresber. 1863, 352.

aber festen Kruste, welche aus einem Conglomerat von kalkigen, erdigen und Salztheilen besteht. Die Kruste wird beseitigt, worauf man die Knollen mittelst Schaufeln aus dem Sande, welcher oft bis auf 3 bis 6 Fuss tief damit angefüllt ist, herausarbeitet. Die ausgelesenen Knollen enthalten noch etwa 10 p. C. leicht entfernbare Feuchtigkeit; sie werden getrocknet und darauf, in Säcken verpackt, in den Handel gebracht.

Ueber das Vorkommen des Boronatrocalcits in Nevada macht Hr. O. Loew in einem zunächst für commercielle Zwecke besonders gedruckten Berichte, welcher bislang in wissenschaftliche Journale nicht übergegangen ist und welchen der Berichterstatter der Güte des Herrn Commercienraths Kaufmann in Berlin verdankt, ausführliche Mittheilungen, von denen die wichtigeren im Folgenden in den Worten des Verfassers wiedergegeben sind.

„Im nordwestlichen Theile Nevadas, in directer Nähe der Central-Pacific-Eisenbahn liegt 4500 Fuss hoch über dem Meeresspiegel Hotsprings, so genannt wegen der hier vorkommenden Quellen, deren Temperatur nahe dem Kochpunkt liegt. Die Luft ist im Allgemeinen trocken, es regnet selten von Mai bis October; die Temperaturdifferenzen sind bedeutend in kurzen Zeiträumen, und man hat solche von 20 bis 24° C. an ein und demselben Tage. Die Luft ist selten ruhig, fast immer herrschen heftige Winde, die oft einen Sandsturm hervorrufen, das Erdreich hoch in die Lüfte wirbelnd.

Das einzige Gewächs von einiger Höhe, das in grösserer Menge vorkommt, ist ein 2 bis 3 Fuss hoher Busch (*sage-brush* und *grease-wood*). Den nackten, trockenen, quarzigen Sandboden bedeckt kein Gras, und doch fand ich hier und da auf dem von der sonst so genügsamen Poa verschmähten Lava- und Sandboden, manche interessante Pflanze in Blüthe und ich sammelte etwa ein Dutzend Arten auf meinen Excursionen. Die Insectenwelt ist spärlich vertreten. Von den Wirbelthieren findet sich die flinke Eidechse, grau mit rothem Halsband; dann der sogenannte Hornfrosch, eine graue, schwarz und gelb getupfte, roth eingefasste, mit zwei Hörnern versehene Eidechse von der Breite einer Kröte (*Phrynosoma comatum*), ferner der Präriehase (*jackars rabbit*), der auf „*sage-brush*“ als alleinige Nahrung angewiesen ist. Auch der Adler und wandernde Tauben finden sich vor.

So weit das Auge reicht, ist der Horizont von kahlen Bergen bedeckt, deren Hauptmasse eine schwarze, poröse, kieselsäurereiche Lava bildet, die schwer der Verwitterung unterliegt. Der Sandboden der Thäler sowohl wie der oft zu Tage tretende, meist ersterem unterliegende Thonboden ist häufig von Kochsalz und Glaubersalz durchdrungen, und wenn nach einem Regen der Boden trocken wird, so gewährt er den Anblick des blendend weissen, frischgefallenen Schnees. In einigen anderen angrenzenden Thälern ist es kohlensaures Natrium, selten salpeter-

saures Natrium, das den Boden durchdringt. Wo immer eine weisse Kruste auf der Oberfläche sich zeigt, ist das Volk mit der Bezeichnung „alkali" bei der Hand.

Diese Salzefflorescenzen bilden eine charakteristische Erscheinung für eine weitreichende Gebirgskette. Im Sande finden sich in manchen Thälern dieses Gebirgs Nester und Schichten von mehr oder weniger verunreinigtem Boronatrocalcit. Ferner ist noch für dieses Gebirge die grosse Anzahl heisser Quellen bemerkenswerth. Hier, speciell in Hotsprings, befinden sich acht thätige heisse Quellen, von denen sieben kaum einige Fuss von einander liegen, die achte aber etwa 200 Fuss nördlich davon. Letztere hat ein Bassin von nahe 50 Quadratfuss und eine Quellenöffnung von $^3/_4$ Quadratfuss, eine Temperatur von 87·7° C., und ist bald mehr, bald weniger activ. Man führt dies auf den Einfluss des Mondes zurück; doch sah ich den Geiser auch thätiger werden, wenn der Mond nicht auf dieser Erdhälfte zu sehen war. Das Wasser hat einen schwach salzigen Geschmack und überzieht, wo es hinrieselt und verdunstet, Alles mit einer Kieselsäurekruste. Es ist völlig neutral und lieferte beim Abdampfen 0·2421 p. C. Salzrückstand, bestehend aus:

Doppeltborsaurem Natrium . .	0·0020
Chlornatrium	0·1349
Schwefelsaurem Natrium . . .	0·0693
Eisenoxyd und Thonerde . . .	0·0015
Schwefelsaurem Calcium . . .	0·0047
Kieselsäure	0·0297.

Von den sieben ersterwähnten heissen Quellen hat nur eine einen bedeutenderen Umfang, sie kommt zwischen einem Felsenbette zu Tage und fliesst unter der Oberfläche wieder ab. Die Wassermenge scheint unerschöpflich; so viel Wasser man auch wegnimmt, das Niveau bleibt sich gleich. Die Temperatur beträgt 82·2° C. und da, wo der warme Dunst die Felsen behaucht, hat sich eine schleimige dunkelgrüne Kryptogame angesiedelt. In unmittelbarer Nähe der heissen Quellen wächst etwas Gras, hier eine so seltene Erscheinung, sowie einige andere Pflänzchen, die weiterhin auf trockenem Boden nicht fortkommen (*Polygonum aviculare*, *Thlaspi arvense*). Drei Fuss südlich vom grossen Bassin befindet sich ein zwei Fuss weites, senkrecht hinabführendes Loch, aus dem die heisseste Quelle kommt, sie hat 91·1° C. Gehen wir von diesen klaren Quellen etwas nördlich, so stossen wir in geringer Entfernung auf gelbliche und schmutzig bläuliche Haufen, in deren Centrum dampfendes Wasser ununterbrochen thätig ist, dick aufgeschlämmten Thon, der verschiedene andere Mineraltheilchen einschliesst, aus der Tiefe an die Oberfläche zu befördern. Solcher Schlammgeiser (*mudsprings*) zählte ich acht, doch sind sie nie alle zu gleicher Zeit thätig.

Einige hundert Fuss direct östlich von diesen heissen Quellen erhebt sich ein kleiner steiler Hügel, dessen Grundgestein Lava ist, das aber mit einer dicken, harten Kruste, porös wie Meeresschwamm, bald weiss, bald röthlich überzogen ist. Kein Zweifel, wir haben hier die Kieselsäureincrustationen eines ehemals mächtigen Geisers vor uns. Derselbe mag, wie jetzt noch die erst vor einigen Jahren entdeckten, über 200 Fuss hoch springenden Geiser Montanas, seine kochende Wassersäule mehrere hundert Fuss hoch in die Luft geschleudert haben, alles Umliegende mit Kieselsäure incrustirend und Glaubersalz, Gyps, Kochsalz und Borax im Thalgrund hinterlassend.

Solcher grosser Geiser muss es indess mehr als einen gegeben haben, denn drei Meilen südlich, in der Nähe von Boraxablagerungen, begegnete ich auf einem flachen Hügel einem Kraterrande, der einmal einem Geiser angehört haben musste.

In welcher geologischen Periode diese Geiser thätig waren, wird sich vielleicht durch das Studium einiger verkieselten Fossilien feststellen lassen; nach langem Suchen fand ich einmal eine undeutlich erkennbare verkieselte Mollaske, die offenbar der jüngeren Periode angehört.

Die Thonschicht, die den letzteren Geiserkrater ausfüllte, gab starke Reactionen auf Salpetersäure, enthielt ausserdem Natriumchlorid und Natriumsulfat.

Was die Bildung des Boronatrocalcits betrifft, so muss dieser beim Verdunsten des Geiserwassers aus Gyps und Borax entstanden sein, und ich glaube, dass es leicht möglich sein wird, unter den richtigen Verhältnissen dieses Mineral aus Gyps und Borax künstlich zu reproduciren.

Die Boronatrocalcitablagerungen. Durch die Central-Pacific-Eisenbahn wird die Besitzung in einen westlichen und östlichen Theil getrennt. Auf dem westlichen Theile liegt das Stationshaus, auf dem östlichen das Fabrikgebäude, die heissen Quellen und das jetzt bearbeitete Boraxfeld.

Westliches Feld. Vom Stationshause direct westlich gehend, dann nordwestlich eine Strecke von nahe 1500 Fuss zurücklegend, zeigten mir die angestellten zahlreichen Nachgrabungen, dass die reichhaltigste Erde in den Sandhügeln zu finden sei, aber nicht in dem Thonboden, der diesen Sandanhäufungen unterliegt und zwischen demselben zu Tage tritt. Solcher Hügel von 40 bis 50 Cubikfuss Inhalt zählte ich im Durchschnitt 20 auf je 10 000 Quadratfuss, oder in anderen Worten: etwa 10 p. C. des westlichen und nordwestlichen Theils des westlichen Feldes sind gutes Boraxland; der östliche und mittlere Theil des westlichen Feldes enthält dagegen die Boratablagerungen in einer gleichmässigen Schicht von 1 bis $1^1/_2$ Fuss Tiefe. Im südlichen Theile des westlichen Feldes, 400 Fuss Südwest, südlich vom Stationshause, stiess

ich auf einen ausgetrockneten Bach, in dessen Bett bis auf 2 Fuss Tiefe sich die reichhaltigste Ablagerung findet.

Man erkennt die Ablagerung sofort durch die vielen leichten, weissen, seideglänzenden Theilchen im grauen oder gelben Sande, die, wenn sie in grösseren Mengen vorkommen, ganze schneeballartige Klumpen bilden, von den Arbeitern „Cottonballs“ (Baumwolleballen) genannt.

Verschiedene Analysen, die ich mit Proben von diesem Felde anstellte, gaben 13 bis 32 p.C. Boronatrocalcit.

Die Mengen verarbeitbaren Materials sind auf diesem Felde ganz enorm, sie müssen hinreichen für einen grossartigen Betrieb auf wenigstens 25 Jahre, und müssen mehr als 20000 Tonnen Borax liefern.

Oestliches Feld. Zwischen den heissen Quellen und diesem Felde liegen mehrere Lavahügel von 2$^1/_2$ engl. Meilen Länge. Im Thalgrunde auf der südlichen Seite dieser Erhebungen befinden sich, in mehrere grosse Nester vertheilt, reichhaltige Boronatrocalcitablagerungen, an welche sich Glaubersalz- und Kochsalzlager, mit mehr oder weniger Sand oder Thon vermischt, anschliessen.

Im östlichen Theile dieses Feldes befindet sich die Eaglebutt, ein steiler Lavahügel von 60 Fuss Höhe; er bezeichnet die südöstliche Grenzmarke der Besitzungen. Hinter Eaglebutt liegt nur sehr wenig Borat. Von hier bis zu den früher benutzten Waschwerken und von da bis zur Eisenbahn liess ich nach allen Richtungen hin zahlreiche Nachgrabungen anstellen, um die Lage, Länge und Breite der Boratnester zu bestimmen. Die Tiefe der Lager fand ich sehr verschieden, meistens $^1/_2$ bis 1 Fuss tief, im südlichsten Neste auch hier und da 2 bis 2$^1/_2$ Fuss.

Unter dem borathaltigen Sande befindet sich ein Thon, der absolut keine Spur Borat enthält; damit fällt die Hypothese von selbst zusammen, nach der die im Grunde befindlichen boratführenden Wasser, in die Höhe steigend, immer wieder von Neuem Borat ablagern sollen. Die Erscheinung des „Wiederausblühens“ bezieht sich einzig und allein auf das Glaubersalz, das, wenn die obere Schicht weggenommen wird, durch die Wärme des von der Sonne beschienenen Sandes in den darunter liegenden Schichten zum Auflösen gebracht wird und so, im eigenen Krystallwasser gelöst, an die Oberfläche steigt, und da als weisse Kruste — verwittertes Glaubersalz — erscheint.

Nach einem Regen wird es, mit seinem Krystallwasser wieder versorgt, von Neuem einige Zoll tief in die Erde geführt und lagert sich mit 10 Mol. Wasser in kleinen Krystallen zwischen den Sandkörnern ab.

Während der vielen Nachgrabungen stiess ich öfters auf Klumpen von Glaubersalz, die zwei bis drei Pfund schwer waren.

Den Boratgehalt der verschiedenen Stellen fand ich von 10 bis 37 p.C. wechselnd und ich glaube ihn sehr gering anzuschlagen, wenn

ich behaupte, dass das Material im Durchschnitt 15 p.C. Borax geben muss. Auf diesem östlichen Felde müssen 1 400 000 Quadratfuss als gutes Boraxland angesehen werden, dessen Boratgehalt auf mindestens 10 000 Tonnen veranschlagt werden muss.

In Folgendem füge ich einige ausführliche Analysen bei:

1) mässig reiches Product, genommen südöstlich vom Waschwerk:

Boronatrocalcit	22·13
Natriumchlorid	2·80
Natriumsulfat	2·62
Calciumsulfat	6·17
Calciumcarbonat	3·01
Magnesiumcarbonat	0·79
Thon	19·70
Quarzsand	26·03
Wasser	15·04
	98·29
Spuren von Jod, Kali und Verlust	1·71
	100·00

Bemerkenswerth ist die wenn auch geringe Menge Jod; es wäre nicht unmöglich, dass irgendwo in der Nähe eine an Jod reichere Erde gefunden würde.

2) Analyse einer Probe vom östlichen Neste:

Calciumborat [1])	72·13
Calciumcarbonat	1·79
Calciumsulfat	Spur
Natriumchlorid	1·01
Natriumsulfat	0·55
Eisenhaltiger Thon	9·78
Quarzsand	49·02
Wasser	10·25
	99·53
Spuren von Jod, Kali, Magnesia, organischen Substanzen und Verlust	0·47
	100·00

[1]) Hier ist bemerkenswerth, dass verhältnissmässig geringe Mengen von Sulfaten des Calciums und Natriums vorhanden sind, sowie dass der Boronatrocalcit in borsaures Calcium verwandelt ist. Da diese Probe von einem kleinen Abhang genommen ist, so lässt sich annehmen, dass das durchsickernde Wasser eine Umsetzung zwischen Calciumsulfat und Boronatrocalcit bewerkstelligte, Calciumborat auf der einen, Natriumsulfat auf der anderen Seite erzeugend und das letztere auswaschend.

3) Analyse einer Salzkruste, südlich vom Waschwerk:

Natriumchlorid	30·06
Natriumsulfat	11·85
Boronatrocalcit	1·65
Quarzsand	37·75
Wasser	17·69
	99·00
Spuren von Kali, Magnesia etc. und Verlust (kein Jod)	1·00
	100·00

Im Anschluss an die Mittheilung des Hrn. Loew sei hier noch bemerkt, dass auch der Berichterstatter einige Male in die Lage gekommen ist, Proben von dem soeben beschriebenen Vorkommen zu analysiren; er erhielt in einem Falle eine grössere Quantität von rein weissen Boronatrocalcitknollen, in einem anderen ein dunkelgraues feuchtes borsäurehaltiges Salzgemisch zur Untersuchung. Die Knollen, von denen einige von sehr beträchtlicher Grösse waren, hielten eine geringe Menge Sand eingeschlossen, ihr Borsäuregehalt schwankte bei mit dem erhaltenen Material direct angestellten Analysen zwischen 40 bis 44·5 p. C., ihr Natrongehalt zwischen 5 bis 7 p. C., ihr Kalkgehalt zwischen 11 bis 14 p. C., ihr Wassergehalt zwischen 32 bis 36 p. C. Die Knollen enthielten ausserdem 1 bis 2 p. C. Kochsalz, die meisten wechselnde Mengen von Sulfaten und eine sehr geringe Menge Kali. Als bei einem besonders gut aussehenden Knollen die äussere Kruste abgehoben, die innere Masse leicht zerdrückt, die staubigen Theile durch Absieben entfernt und die auf dem Siebe zurückbleibenden Krystallschuppen für sich der Analyse unterworfen wurden, konnte zwar immer noch eine geringe Verunreinigung mit Kochsalz (0·8 p. C.) nachgewiesen werden, im Uebrigen aber wurden Zahlen erhalten, welche bei Berücksichtigung der Kochsalzverunreinigung mit den von Rammelsberg bei der Analyse des Boronatrocalcits von Iquique gefundenen, sowie mit den aus der Rammelsberg'schen Formel $Na_2B_4O_7 + 2\,CaB_4O_7 + 18$ aq. sich ableitenden Werthen bis auf wenige Zehntelprocente übereinstimmten.

Das oben erwähnte feuchte grauschwarze Salzgemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

Sand und unlöslicher Rückstand	25·81
Wasser	29·83
Eisenoxyd	0·89
Thonerde	1·05
Kalk	14·36
Magnesia	0·60
Schwefelsäure	17·42
Phosphorsäure	0·07
Kochsalz	1·46
Natriumoxyd	2·85
Borsäure	5·66
	100·00

Der Boronatrocalcit wird nur ausnahmsweise fast rein, nie absolut frei von Beimengungen gefunden; er enthält meist Einschlüsse von Kochsalz, Natrium- und Calciumsulfat. Er spaltet sich unter der Einwirkung von heissem und daher wohl auch unter andauernder Einwirkung von Wasser von gewöhnlicher Temperatur in lösliches Natrium- und unlösliches Calciumborat; es kann daher nicht überraschen, dass an der Stelle des ursprünglich vorhanden gewesenen Boronatrocalcits sich häufig Calciumborat findet. Bei den natürlichen Calciumboraten hat man zwei als besondere Mineralien, Rhodizit, $CaB_2O_4 + 2H_2O$, und Hayesin oder Hydroborocalcit, $CaB_4O_7 + 6H_2O$, unterschieden, und diese Namen, wie auch die folgenden: Tincalcit, Hydroborazit, wohl im Allgemeinen den calcium- und natriumborathaltigen Mineralien von verschiedenen Fundorten (z. B. afrikanischer Rhodizit) beigelegt. Kraut[1]) folgert nun aus den vorliegenden und aus von ihm selbst ausgeführten Analysen, dass bei Berücksichtigung der Einschlüsse die Zusammensetzung der sämmtlichen, von verschiedenen Fundorten stammenden und mit den soeben erwähnten Namen belegten Mineralien sich auf die Formel $2(CaNaB_5O_9) + 15H_2O$, welche er als eigentliche Formel des Boronatrocalcits aufstellt, zurückführen lasse.

Für die Technik ohne Bedeutung, weil nur vereinzelt und in geringer Menge vorkommend, sind die Borotitanate: Warwickit oder Enceladit, sowie die Borosilicate: Datolith, Botryolith, Danburit, Axinit und Turmalin.

Bemerkenswerth sind jedoch einige in Salzlagern vorkommende Borate, so der Boracit, $2(Mg_3B_8O_{15}) + MgCl_2$, welcher sich in Gyps und Anhydrit eingewachsen in den Steinsalzlagern von Lüneburg und Seegeberg in Holstein, der Stassfurtit[2]) $2(Mg_3B_8O_{15}) + MgCl_2 + H_2O$, welcher sich in dem Stassfurter Steinsalzlager findet und dort einige

[1]) Kraut, Arch. Pharm. CLXII, 25. [2]) Siehe auch: F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1864; und den unmittelbar folgenden Aufsatz von Dr. Frank über die Stassfurter Kaliindustrie.

Zeit lang verarbeitet worden ist. Beide kommen in zu geringer Menge vor, um eine technische Gewinnung von Borsäure lohnend zu machen, ihr Auftreten in den Steinsalzlagern ist jedoch, wie später gezeigt werden soll, für die Theorie der Boratbildung von Interesse.

Weitere Verarbeitung der Borsäuremineralien. Der gewonnene rohe Borax (Tincal) ist nicht ohne Weiteres zu verwenden, sondern muss vorher durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Der von China und Indien in Europa eingeführte bildet gewöhnlich kleine Krystalle von grünlich-blauer Farbe, welche mit einer fettigen, seifeartigen Materie überzogen sind. Die Entfernung der letzteren wird dadurch bewirkt, dass man die Krystalle vor dem Auflösen mit Kalkmilch behandelt, wodurch die Fettsubstanz unlöslich wird, oder dass man sie zunächst mit Natronlauge wäscht, so lange letztere gefärbt abläuft. Die Seife wird dadurch in Lösung gebracht und ist dann durch Abspülen mit Wasser leicht vollends zu entfernen.

Die aus dem Tincal dargestellten reinen Boraxkrystalle zeichneten sich vor den auf anderem Wege gewonnenen lange Zeit dadurch aus, dass sie beim Erhitzen ruhig schmolzen und namentlich bei der Berührung mit heissem Metall nicht umherspritzten. Diese Eigenschaft verdanken sie nach Stohmann's[1]) Ansicht Spuren von Fettsubstanz, welche Borax selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Die angedeuteten Uebelstände hat man heute jedoch auch bei dem künstlichen Borax durch sehr vorsichtige Krystallisation, zuweilen auch durch einen Zusatz von Tincallösung vollständig beseitigt.

Das einzige ausser dem Tincal bis jetzt technisch ausgebeutete Borsäuremineral ist der Boronatrocalcit, wenn man diesen Namen in der S. 335 erläuterten Weise gebraucht.

Der Boronatrocalcit wird ebenfalls ausschliesslich zur Darstellung von Borax verwendet.

Wenn man es mit einem verhältnissmässig reinen Mineral zu thun hat, so genügt es, dasselbe fein zu mahlen, in Wasser zu vertheilen und darauf so viel Soda hinzuzufügen, als zur Zersetzung des vorhandenen Calciumborats erforderlich ist. Man erhitzt alsdann einige Zeit auf 100°, lässt absetzen und zieht die erhaltene Boraxlösung zur Krystallisation ab. Das zurückbleibende Calciumcarbonat wird ausgewaschen und die abfallende schwache Lauge in späteren Operationen verwendet.

Leider enthält aber der Boronatrocalcit meist grössere Mengen von Gyps, welcher eine entsprechende Menge werthvoller Soda in verhältnissmässig werthloses Glaubersalz verwandelt; häufig sind auch grössere Mengen des letzteren Salzes fertig gebildet in dem anzuwen-

---

[1]) Muspratt's Chemie, bearbeitet von Bruno Kerl und F. Stohmann 3. Aufl., Bd. I, Lieferung 24, 1502.

denden Rohmaterial vorhanden und die Gegenwart desselben complicirt in unerfreulicher Weise die Darstellung des reinen Borax. Man hat versucht, das vorhandene Calciumborat durch eine entsprechende Menge Schwefelsäure in Gyps und lösliche Borsäure umzuwandeln und aus den erhaltenen Laugen, welche nun neben Borax wesentlich nur freie Borsäure enthalten sollten, durch Sättigen mit Natriumcarbonat direct Borax zu gewinnen; endlich hat man das Mineral vollständig mit Salzsäure zersetzt und zunächst krystallisirte Borsäure dargestellt, aber alle diese Methoden haben bislang nicht die gewünschten Erfolge gehabt.

G. Lunge[1]) hielt den letzten Weg noch für den vortheilhaftesten. Er empfahl, das Mineral zunächst zu pulvern und dann zu schlämmen, wodurch der schwerere Gyps sich von dem leichteren Boronatrocalcit unschwer trennen und sich gleichzeitig ein Theil der vorhandenen löslichen Salze (Kochsalz, Glaubersalz) entfernen lassen soll.

Das gemahlene und geschlämmte Material wurde zu dem Ende mit einer dem Gehalt des Minerals an Calcium- und Natriumborat entsprechenden Menge roher Salzsäure, sowie dem doppelten Gewicht Wassers siedend digerirt, bis dasselbe sich nahezu vollständig gelöst hatte. Die Lösung liess man alsdann in der Hitze absetzen, um sie noch heiss in die Krystallisirbehälter abzuziehen. Hier schied sich die Borsäure beim Erkalten fast vollständig aus, während Kochsalz und Chlornatrium in Lösung blieben. Die erhaltenen Borsäurekrystalle wurden schliesslich durch abwechselndes Waschen mit kaltem Wasser und Ausschleudern in einer Centrifuge von anhaftender Mutterlauge befreit.

Im Jahre 1867 berichtete Lunge[2]), dass ein englischer Fabrikant den Boronatrocalcit durch Soda aufgeschlossen habe, ohne einen Ueberschuss von letzterer zuzusetzen, theilte jedoch nähere Details über das dabei in Anwendung kommende Verfahren nicht mit.

O. Loew verwirft in einem zweiten Theile der früher erwähnten Abhandlung der grösseren Kostspieligkeit wegen die indirecte Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit durch vorheriges Ausfällen von Borsäure, er nimmt auch von dem Schlämmen des Rohmaterials Abstand, weil dasselbe eine nur unvollständige Abtrennung des vorhandenen Gypses bedinge und der vorwiegend aus Sand bestehende erste Absatz eine grössere Menge von Boronatrocalcit (bis zu 8 p. C.) zurückhalte, während der im zweiten Absatz fallende Boronatrocalcit mit einem sehr lästigen, thonigen Schlamme gemengt erhalten werde. Versuche man, das geschlämmte Material durch Kochen mit Sodalösung umzusetzen, so sauge der schlammige Thon eine grössere Menge der entstehenden

[1]) G. Lunge, Wagn. Jahresber. 1865, 247; Dingl. pol. J. CLXXXI, 370.
[2]) G. Lunge, Wagn. Jahresber. 1867, 250.

Boraxlösung wie ein Schwamm auf und sei davon weder durch Absetzenlassen noch durch Abfiltriren oder Abpressen zu trennen.

O. Loew macht darauf aufmerksam, dass Gyps sich mit siedenden Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumborat mit gleicher Leichtigkeit unter Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat und Calciumborat auf der einen und löslichem Natriumsulfat auf der anderen Seite umsetzt und dass daher bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Gyps aus bereits entstandenen Boraxlösungen wieder unlösliches Calciumborat gefällt wird. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass gypshaltige Boronatrocalcite an siedendes Wasser zuweilen überhaupt kein Natriumborat, sondern nur Natriumsulfat abgeben, obschon das reine Mineral sich unter gleichen Verhältnissen stets in unlösliches Calciumborat und in gelösten Borax spaltet.

Während aber die soeben besprochenen Zersetzungen rasch und vollständig erst bei etwa 100°, dagegen nur langsam und unvollständig bei niederer Temperatur erfolgen, geht die Wechselwirkung zwischen Boronatrocalcit und Soda schon bei einer weit unter dem Siedepunkte des Wassers liegenden Temperatur von Statten und kommt in kurzer Zeit zu Ende. Auf dieses Verhalten hat O. Loew eine neue Methode zur Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit gegründet; er verfährt dabei wie folgt:

In zwei Kufen, welche so stehen, dass man deren Inhalt in einen Kessel ablaufen lassen kann, werden je 2000 Pfd. heisses Wasser und 350 Pfd. Soda gebracht, worauf man 1000 Pfd. rohen Boronatrocalcit einträgt und bei etwa 60° 15 Minuten lang gut durchrührt. Die nach Verlauf eines Tages genügend geklärte Flüssigkeit zieht man in den Kessel ab und agitirt, nachdem man 2000 Pfd. heisses Wasser, 700 Pfd. Soda und 2000 Pfd. Boronatrocalcit hinzugefügt hat und die Temperatur der Flüssigkeit auf 60° gestiegen ist, das Ganze in der soeben beschriebenen Weise nochmals $^1/_4$ Stunde lang. Man lässt gut absetzen und bringt die klare Lauge in die Krystallisationsgefässe, in welchen bei 30 bis 32° der Borax zu krystallisiren anfängt. Nach etwa drei bis vier Tagen hat sich die ganze Menge dieses Salzes, welche bei der jeweilig herrschenden Temperatur zu krystallisiren vermag, abgeschieden; man trennt dann die Mutterlauge von den Krystallen und verwendet die erstere bei den folgenden Operationen statt des Wassers. Es empfiehlt sich jedoch, die obigen Verhältnisse in diesem Falle etwas abzuändern. Man versetzt am besten 4000 Pfd. auf 60° erwärmte Mutterlauge mit 850 Pfd. Soda und 2500 Pfd. Rohmaterial und verfährt im Uebrigen genau wie oben. Die Mutterlauge sollte nicht mehr als vier mal wieder benutzt werden, da dieselbe sich bald mit fremden Salzen und namentlich Glaubersalz sättigt, wodurch ihr Lösungsvermögen für Borax bedeutend verringert wird. Man trennt derartig mit fremden Salzen übersättigte Mutterlaugen, sobald die Temperatur derselben auf 33°

gesunken ist, von eventuell ausgeschiedenen Boraxkrystallen und lässt zunächst das bei weiterem Erkalten krystallisirende Glaubersalz sich ausscheiden. Man kann die Flüssigkeit alsdann entweder bei weiteren Operationen wieder an Stelle des Wassers benutzen oder durch Abdampfen daraus neue Mengen von Borax gewinnen. Sollten Glaubersalz und Borax einmal zusammen krystallisiren, so erwärmt man das feuchte Gemisch beider auf 33 bis 35°, wodurch das Glaubersalz, welches bei dieser Temperatur in grösster Menge vom Wasser aufgenommen wird, sich in der geringen Menge in dem Gemisch mechanisch eingeschlossenen Wassers auflöst und vom zurückbleibenden Borax abgegossen werden kann. Beim nachherigen Raffiniren bleibt der Rest des Glaubersalzes in der Mutterlauge zurück.

Das Raffiniren selbst besteht in einem einfachen Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser, welchem man 5 p. C. Soda hinzugesetzt hat; nur muss man dabei, will man grosse und schöne Krystalle erzielen, für möglichste Ruhe und langsame Abkühlung Sorge tragen.

Das Auffinden so bedeutender Boronatrocalcitlager wie derjenigen in Hotsprings in Nevada, in Chile etc. berechtigt zu der Erwartung, dass der toscanischen Borsäureindustrie in Bälde eine in der That heilsame Concurrenz gemacht werde. Den Grund, dass dies nicht schon früher geschehen ist, hat man in dem sehr wechselnden Gehalt der Boronatrocalcite an Borsäure und in dem Umstande zu suchen, dass der grösste Theil der geförderten Boronatrocalcite zur weiteren Verarbeitung nach Europa geschafft werden musste. Wie aus dem Berichte O. Loew's hervorgeht, fängt man jedoch an, den Borax mit Vortheil an Ort und Stelle zu produciren, und wenn die dortigen Fabrikeinrichtungen auch noch äusserst primitiv und im hohen Grade der Verbesserung fähig sind, so darf man doch die Hoffnung hegen, dass die Industrie sich bald in wirksamerer Weise der erwähnten Vorkommen bemächtigen und durch rationellere Hebung des von der Natur dargebotenen grossen Schatzes die Borsäure und Borsäurepräparate zu geringeren, noch allgemeinere Anwendungen derselben gestattenden Preisen liefern wird. Die Natur dieser Körper befähigt sie hierzu im hohen Grade.

Bisher hat fast nur der Borax technische Verwerthung gefunden. Paupier[1]) hat sich in der letzten Zeit ein Verfahren zur bequemen Darstellung der Borate auch anderer Metalle patentiren lassen. Er versetzt zu diesem Zwecke die Chloride oder Nitrate der betreffenden Metalle mit Borax oder Boronatrocalcit und erwähnt dabei, dass die so gewonnenen Chrom-, Eisen- und Kupferborate mit Vortheil in der Malerei verwandt werden können. Calciumborat und Aluminiumchlorid geben, wenn man beide Substanzen bei 80 bis 100° aufeinander

[1]) Paupier, Ber. chem. Ges. 1873, 1138; Bull. Soc. chim. 1873, XIX, Nro. 7, 334.

einwirken lässt, eine syrupöse Lösung, welche, mit Zink-, Zinn- oder Bleioxyd gemischt, eine vorzügliche Glasurmasse bildet.

Ansichten über den Ursprung der in der Natur vorkommenden Borsäure und der borsauren Salze. Die leichte Zersetzbarkeit der Seite 323 angeführten Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Bors durch Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, sowie das gleichzeitige Auftreten von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in den borsäurehaltigen natürlichen Dampfemanationen hatte früher zu der Hypothese geführt, dass die von den Wasserdämpfen fortgeführte Borsäure in der Tiefe vorhandenen, bedeutenden Lagern der obigen Verbindungen ihren Ursprung verdanke, und auch in letzterer Zeit ist O. Popp[1]) nochmals auf die Bildung von Borsäure aus Borstickstoff zurückgekommen. Aber weder Borstickstoff noch Schwefelbor sind bislang an irgend einem Orte der Erde als solche aufgefunden worden, ein Umstand, welcher derartige Hypothesen mindestens als sehr gezwungene erscheinen lässt.

Daubrée gelangt in dem Seite 327 erwähnten Berichte über Borsäure und natürliche Borate zu dem Schlusse, dass die Borsäure sich wahrscheinlich weit verbreiteter in der Natur findet, als man dies bisher geglaubt hat und dass sie vielleicht deshalb häufig unbemerkt geblieben ist und noch bleibt, weil sie in nur geringer Menge in Wasser und Wasserdämpfen oder in Verbindung mit Kalk gemischt mit einer grösseren Menge anderer Salze vorkommt und weil sie, besonders in der soeben erwähnten grossen Vertheilung, keine sofort in die Augen stechenden Eigenschaften besitzt. In der That gehört die Borsäure, namentlich wenn sie neben alkalischen Erden vorkommt, zu den Körpern, welche von angehenden Analytikern am leichtesten übersehen werden.

C. Nöllner[2]) macht auf das Vorkommen von Borsäure in den Steinsalzlagern sowohl als auch in den Salpeterlagern in Chile und Peru aufmerksam. Nach ihm sind die letzteren durch Verwesung aus dem grossen Ocean angeschwemmter stickstoffhaltiger Seetange auf einem eingetrockneten Meerwasserbassin entstanden; es erklärt sich dadurch auch der immer beobachtete Jodgehalt des Chilisalpeters (vgl. S. 137 u. S. 202 dieses Berichtes), sowie das Vorkommen nur geringer Mengen von Kaliumsalpeter in demselben, welches dem minimalen Gehalte der Seepflanzen an Kaliumverbindungen proportional ist.

Auch Borsäure ist nach Nöllner ein constanter Bestandtheil des Meerwassers, und die aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters sich ausscheidenden Borate, wie auch die in der Nähe der Salpeterlager und

---

1) O. Popp, Ann. Chem. Supplement VIII, 1 u. 5; Chem. Centralbl. 1870, 502. 2) C. Nöllner, Journ. pr. Chem. CII, 463; Polyt. Centralbl. 1868, 229.

die in den Steinsalzlagern vorkommenden Borsäureverbindungen verdanken dieser Quelle ihren Ursprung. Es könnte auf den ersten Blick etwas auffällig erscheinen, dass die Borsäure, welche mit einigen der in dem Meerwasser in grösster Menge vorhandenen Metalle (Calcium, Magnesium) schwerlösliche Verbindungen bildet, sich in den Mutterlaugen desselben ansammeln soll; aber man beobachtet häufig, dass aus Lösungen von Salzgemischen, wenn man dieselben verdampft, die einzelnen Constituenten sich nicht immer nach dem Grade ihrer Löslichkeit geordnet ausscheiden, sondern dass in den zerfliesslichsten Salzen ein schwer-lösliches eingeschlossen ist und umgekehrt. Man dürfe daher wohl annehmen, meint Nöllner, dass die chemische Umlagerung gewisser Bestandtheile einer Lösung erst bei einem gewissen Concentrationsgrade oder einer bestimmten Temperatur dieser Lösung stattfinde. So krystallisire z. B. aus den jodhaltigen Mutterlaugen des rohen Natronsalpeters plötzlich und ganz zuletzt nur Kalisalpeter, während bei einem Gemenge von reinem Natron- und Kalisalpeter der letztere sich doch stets zuerst ausscheide, ebenso werde zuweilen eine Abscheidung schwerlöslicher borsaurer Salze aus den sonst nur zerfliessliche Verbindungen enthaltenden Mutterlaugen der obigen Fabrikation beobachtet.

Das Vorkommen von Borsäureverbindungen in den Steinsalz- und Salpeterlagern ist, sobald man daraus auf einen geringen aber constanten Gehalt des Meerwassers an Borsäureverbindungen schliessen darf, im höchsten Grade interessant; denn nun sind es nicht mehr, wie zuerst F. Bischof, später auch Becchi [1]) und Andere annahmen, in dem von vulcanischen Dämpfen durchbrochenen Gestein ursprünglich vorhandene Calcium- oder Magnesiumborate, welche unter dem Einflusse des Wasserdampfs, der Kohlensäure und des Salmiaks (Bestandtheile der vulcanischen Dämpfe) etc. zersetzt werden, sondern wahrscheinlicher in Steinsalzlagern vorhandene Borsäureverbindungen, welche, wenn sie bei höherer Temperatur mit Wasserdampf in Berührung kommen, zerlegt werden und ihre Borsäure an die Wasserdämpfe abgeben. Eine secundäre Bildung von Calcium- und Magnesiumborat, welche Verbindungen man in dem von den Dampfemanationen durchbrochenen Gestein beobachtet hat [2]), bleibt hierbei nicht ausgeschlossen.

Auch Schwarzenberg [3]) hält es für wahrscheinlich, dass in Toscana Steinsalzlager durch vulcanische Thätigkeit im glühenden Zustande erhalten werden, dass Meerwasser in dieselben eindringe und in Dampf verwandelt aus den vorhandenen Boraten Borsäure frei mache und an die Oberfläche befördere.

---

[1]) Siehe hierüber den Aufsatz von Dr. Karl Kurtz, Seite 343 dieses Berichtes. [2]) Schmidt, Ann. Chem. Pharm. XCVIII, 271, CII, 190. [3]) Schwarzenberg, Bolley's Handbuch der Technologie, Bd. II, Gruppe I, 38.

Das gleichzeitige Vorkommen bedeutender Mengen von Kochsalz und Natriumsulfat etc. in den Boronatrocalcitlagern Californiens und Nevadas, sowie die Thatsache, dass man an den Stellen oder in der Nähe derselben, wo Borsäurequellen, Boraxseen oder Lager von Borsäuremineralien beobachtet worden sind, meist auch Steinsalzlager aufgefunden hat, stehen mit der angeführten Erklärung des Ursprungs der natürlichen Borsäure im Einklang.

Anwendungen der Borsäure und des Borax. Zu den bekannten Anwendungen des Borax beim Löthen von Metallen, zur Herstellung von Metalllegirungen, von Email, zum Glasiren in der Porcellan- und Thonwaarenfabrikation etc. sind in der letzten Zeit nur wenig neue hinzugekommen:

v. Kletzinsky[1]) empfiehlt, den Borax in der Färberei als Lösungsmittel in Wasser unlöslicher Farbstoffe (Krapp, Kino, Sandelholz, Drachenblut), sowie zum Fixiren unlöslicher Beizen zu verwenden. Im letzteren Falle verwandelt der Borax die Oxydhydrate in neutrale Borate, welche jedoch für Farben eine ebenso grosse Anziehungskraft als die ersteren besitzen. In Folge seiner Eigenschaft, Fettsäuren zu verseifen und Fette zu emulsiren, kann der Borax auch bei der Herstellung von Weissbädern benutzt werden. Charles[2]) will für ähnliche Zwecke eine Lösung von 2 Kg Borax in 500 l Wasser als Kuhkothsalz angewandt wissen.

Auch wird über die Verwendbarkeit des Borax an Stelle von Seife berichtet[3]). Die belgischen Wäscherinnen lösen in 45 l Waschwasser eine Hand voll gepulverten Borax auf und behaupten dadurch eine wesentliche Ersparniss an Seife zu erzielen.

Dem Borax hat man in der Glas- und Thonwaarenindustrie mit Vortheil Borsäure, ja auch natürlich vorkommenden, ausgelesenen Boronatrocalcit substituirt. Die Borsäure ist ferner seit einigen Jahren zur Bereitung von Manganborat, welches als Siccatif für Firnisse und Oelfarben dient, sowie zur Darstellung eines schönen Chromborats, welches als Farbe besonders in der Kattundruckerei verbraucht wird und unter dem Namen Smaragdgrün, Pannetiers Grün, *Vert Guignet* (vergl. auch den Aufsatz über Chromverbindungen in einem späteren Theile dieses Berichtes), in den Handel kommt, benutzt worden.

---

1) v. Kletzinsky, Mittheilungen aus dem Gebiete der Chemie. Wien 1865, 32; Wagn. Jahresber. 1865, 661. 2) Charles, Bull. Soc. chim. 1866, 238. 3) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 415.

Die Borsäurefabrikation in Toscana.

Von Dr. **Karl Kurtz**
in Stuttgart.

Stand der Borsäurefabrikation im Anfang des vorigen Decenniums. Der grösste Theil der in Europa verbrauchten Borsäure stammt aus der toscanischen Maremme. Es strömen dort bekanntlich an verschiedenen Punkten (Larderello, Castelnuovo, Sasso, Serrazzano, Lustignano, Lago zolforeo, Monterotondo und Travale) kochende Wasser, Wasserdampf und heisse Gase aus Erdspalten schon seit langer, aber geschichtlich nicht feststellbarer Zeit. Diese Wasser und Dämpfe (*soffioni*) enthalten kleine Mengen Borsäure, welche man gewinnt, indem man die Soffionen in sogenannten *Lagoni* durch Wasser streichen lässt. Dieses Wasser nimmt dann bis zu 2 p. C. an (krystallisirter) Borsäure (H_3BO_3) auf, worauf die Lauge in langen grosssen Pfannen aus Bleiblech concentrirt wird, bis die Borsäure auskrystallisirt. Als Heizmaterial dienen ebenfalls Soffioni, deren Mündung man überwölbt, um sie in Canälen oder Röhren unter die Pfannen führen zu können. Die Temperatur der Soffioni schwankt zwischen 90 und 120°, doch herrscht eine 100° nahe Temperatur vor. Da die Ansicht Gazzeri's, dass in jenen Gegenden in einer gewissen Tiefe sich förmliche Dampfschichten finden müssten und dass man diese anbohren könne, sich bewahrheitet hat, sind seit Anfang der funfziger Jahre Dutzende von Bohrlöchern ausgeführt worden, deren Soffionen die nämlichen Eigenschaften zeigen, wie die natürlichen, ja gewöhnlich sogar sich reicher an Borsäure erweisen, als diese. In geognostischer Beziehung haben die Bohrlöcher nicht so viel Aufschluss gebracht, als man hätte erwarten können. Die durchsunkenen Schichten bieten nichts Charakteristisches. Es sind Sande, Thone, Trümmergesteine, in denen Kieselkalke und feuersteinartige Massen nicht selten vorkommen. Man rechnet sie gewöhnlich zum Eocän. Sie bergen grössere und kleinere dampferfüllte Räume und Spalten, oft in mehreren Schichten über einander. Trifft der Bohrer auf eine solche Spalte, so entsteht ein künstlich hergestellter Soffione. Dazwischen sind vielfach Nester von Borsäuremineralien eingebettet, namentlich Sassolin

(Borsäuretrihydrat), Larderellit (Ammoniumborat), Lagonit (Eisenborat), Hayesin (Calciumborat), seltener Natriumborat, natürlicher Borax, ihre steten Begleiter sind Ammoniumsulfat mit Magnesium- oder Natriumsulfat (Popp's Cerbolit, und Becchi's Boussingaultit). Die Einführung der Bohrlöcher hatte eine gewisse Steigerung der Borsäureproduction Toscanas zur Folge, namentlich auf Durval's Etablissement; der Betrieb wurde in vieler Beziehung dadurch erleichtert, aber die Hauptaufgabe, sämmtliche in den Soffionen befindliche Borsäure zu gewinnen, wurde und ist bis jetzt nicht gelöst worden. Larderel producirte Anfangs der sechsziger Jahre gegen 1 600 000 Kg, 1872 gegen 1 800 000; Durval damals gegen 100 000 Kg, jetzt mindestens 400 000 Kg. Aber eine viel grössere Menge an Borsäure geht verloren.

Fortschritte in der Fabrikation. Die Herstellung von Bohrlöchern geht auf den meisten Etablissements unausgesetzt vor sich, und man hat sich im Laufe der Jahre in der Technik des Bohrens auf Soffionen einigermaassen vervollkommnet. Besonders hat Durval am Lago zolforeo mehrere bedeutende Soffionen erbohrt. Einige derselben fördern auch Wasser, dessen Gehalt an Borsäure zwischen 0·1 bis 0·4 p. C. schwankt; solche Wasser kommen direct auf die Pfannen. Ebenso gelang es Durval, den Gehalt an Borsäure in dem einzigen grossen Lagone, der ihm zu Gebot steht, dem Lago zolforeo, bedeutend zu erhöhen. Schon früher hatte er alle äusseren Zuflüsse des Sees, dessen Wasser höchstens 0·05 p. C. an Borsäure enthielt, abgeleitet, den Spiegel des Sees dadurch tiefer gelegt und so an Terrain und Borsäure im Wasser des Sees gewonnen. Da man wusste, dass fast nur in einem, und zwar dem kleineren Theil des Sees sich Soffionenmündungen auf dem Grunde befinden, so trennte er diesen kleineren Theil des Sees durch einen Damm von dem grösseren. Der kleinere Theil des Sees, genannt *il cratere*, eigentlich nichts als ein grosser Lagone, hat jetzt eine Temperatur von 67°, eine Tiefe von circa 25 m und einen Gehalt von 0·2 bis 0·3 p. C. an Borsäure. Sein Wasser kommt direct auf die Pfannen. Der eigentliche See, *il lago*, hat eine Temperatur von 26° und nur einen Gehalt von 0·08 p. C. an Borsäure. Er dient zum Speisen des cratere. Durval producirt jetzt täglich circa 1200 bis 1500 Kg.

Man weiss aus Erfahrung, dass das Wasser eines Lagone nur bis zu einem gewissen, von Lagone zu Lagone wechselnden Grade mit Borsäure zu sättigen ist und dass die Quantität der Borsäure durch ein längeres Durchstreichen des Soffione nicht mehr, oder wenigstens nicht mehr proportional der Zeit zu vermehren ist. Man sucht den Grund davon gewöhnlich in der Temperatur des Wassers, indem man annimmt, dass wenn diese dem Siedepunkt, resp. der Temperatur des Soffione, nahe sei, die Gase und der Dampf in zu grossen Blasen

und mit zu wenig Contact das Lagonenwasser passiren und dabei nichts mehr an letzteres abgeben. Dabei ist freilich auch nicht aus dem Auge zu verlieren, dass die Dämpfe schon an und für sich nur höchst geringe Mengen (nach Schmidt 0·1 p. C.) Borsäure in Dampfform enthalten. Das in den Dämpfen vorkommende Ammoniak verhält sich, wie in Travale ausgeführte Versuche zeigten, ähnlich; auch dieses nimmt nach einiger Zeit in dem Lagonenwasser nicht mehr wesentlich zu. Dass eine niedere Temperatur die Absorption der Borsäure und des Ammoniaks begünstigt, dürfte den Betriebserfahrungen nach kaum zu bezweifeln sein. Um zu sehen, ob eine möglichste Vertheilung der Dampfblasen eine grössere Absorption veranlassen würde, liess Dr. Schwarzenberg einen Soffione nicht direct, sondern durch eine Röhre mit vielen kleinen Löchern in das Lagonewasser austreten, einen anderen durch einen Cokethurm passiren, aber der Gehalt der resultirenden Lösung war nicht nennenswerth höher. Allerdings gehören die Soffionen Travales schon an und für sich zu den ärmsten.

Das theuerste Betriebsmaterial der toscanischen Borsäurefabrikation ist unstreitig das Bleiblech, von dem Tausende von Centnern in den bis zu 125 m langen Pfannen stecken. Um diese Ausgabe wenigstens theilweise zu umgehen, hat Dr. Schwarzenberg auf den Lagonen von Travale Bassins mit Röhrenheizung einrichten lassen, welche die erste Hälfte des Abdampfens übernehmen, eine Einrichtung, die sich daselbst bewährt hat. Am wünschenswerthesten wäre es, wenn man die Borsäure ausfällen und damit das Abdampfen ganz umgehen könnte, allein zu diesem Zweck in Travale wiederholt mit Kalk vorgenommene Versuche scheiterten immer an der zu grossen Löslichkeit des Calciumborats. Man wird also vorläufig nach wie vor die Unmassen Wassers verdampfen müssen.

Nebenproducte. Der einzige neben der Borsäure in den Soffionendämpfen auftretende, nicht werthlose Körper ist das Ammoniak. Dieses ist in den Dämpfen wahrscheinlich als Einfachschwefelammonium enthalten, was meines Wissens L. Meyer zuerst gefunden und in seinem nicht gedruckten Bericht an Dr. Schwarzenberg (1871) mitgetheilt hat. Er liess nämlich zu Travale Soffionen durch Schwefelsäure streichen; dieselbe wurde nach einiger Zeit neutralisirt, ohne dass dabei irgend ein nennenswerther Niederschlag von Schwefel entstanden wäre. Der Verfasser hat diesen Versuch mehrfach wiederholt und viele Pfunde schwefelsauren Ammoniums auf diese Weise dargestellt. Das so erhaltene Ammoniumsulfat enthielt kaum eine Spur Borsäure, woraus sich schliessen lässt, dass die Anwesenheit von Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat in dem Lagonenwasser die Absorption der Borsäure nicht begünstigt. Das Ammoniak der Soffionen- und Lagonenwasser findet sich grossentheils in der

rohen Borsäure und zwar nach Popp gewöhnlich in Form eines Doppelsalzes von Ammonium- und Magnesiumsulfat [1]). Da die Mutterlaugen immer wieder auf die Pfannen (wenn schlechtere in das Klärbassin, wenn sehr schlechte in die Lagonen) zurückgegeben, also eigentlich vollständig aufgesotten werden, so sollte man erwarten, dass die rohe Borsäure noch unreiner wäre, als sie es in der That ist. Nach Popp (s. o.) scheint sich ein Theil des Doppelsalzes auf den Pfannen auszuscheiden; auch müssen die Larderel'schen Etablissements ihre rohe Borsäure mit einem Minimalgehalt, unter den sie nicht gehen dürfen, abliefern, woraus sich schliessen lässt, dass sehr schlechte Mutterlaugen irgendwie unschädlich gemacht werden. Nur in Travale wird eine Art Düngsalz aus den Wassern der oberen Lagonen und den Mutterlaugen der unteren producirt, welches etwa 50 p. C. Ammoniumsulfat enthält und zu 35 Frcs. pr. Kilocentner abgesetzt wird. Die anderen Etablissements erzeugen nur ausnahmsweise auf specielle Veranlassung Ammoniumsulfat.

Reinigung der Borsäure. Die Raffination der Borsäure geschieht am besten durch Umkrystallisiren. Ein einmaliges Umkrystallisiren genügt gewöhnlich. Zu Travale versuchte Becchi Borsäure umzusublimiren, was ihm auch gelang. Er entfernte das Ammoniumsalz durch Erhitzen, füllte die ausgeglühte Borsäure in eiserne Retorten, erhitzte dieselben durch Holzfeuer und leitete Wasserdampf (Soffionendampf) über die Borsäure. Der Dampf nahm einen Theil derselben mit und setzte ihn wieder in dazu bestimmte Kammern ab. Becchi erzielte so eine chemisch reine Borsäure, aber die Kosten waren viel zu hoch, um diese Reinigungsmethode im Grossen einführen zu können.

Ursprung der Soffionen und der Borsäure. Früher war man geneigt, die Quelle der Borsäure, des Ammoniaks und der Wärme in einer Schicht Schwefelbor oder Borstickstoff zu suchen, welche in Berührung mit Wasserdampf sich unter Entwickelung von Wärme, Borsäure und Ammoniak resp. Schwefelwasserstoff zersetze; gegenwärtig hat aber die Ansicht, dass die Soffionen vulcanischen Ursprungs seien, die Oberhand gewonnen (vergl. auch S. 340). Popp nimmt für die Soffionen Toscanas ähnliche Verhältnisse in Anspruch, wie für die Insel Volcano, in deren Krater man Borsäure, Salmiak und Mascagnin findet und betrachtet die Borsäuremineralien, auf die man beim Bohren trifft, als secundäre Producte. In dem Krater nimmt er die Anwesenheit von Borstickstoff und Titanstickstoff an, die durch Einwirkung von Wasserdampf in Ammoniak und die resp. Säuren zerlegt würden. Die italienischen Gelehrten Guerazzi, Becchi [2]), Meneghini [3]) und Andere [4]) vertreten

---

[1]) Popp, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 5. [2]) Becchi, Studj. sulla formazione dei Soffioni boraciferi di Travale. [3]) Meneghini, Sulla produzione dell'acido borico dei Conti de Larderel. [4]) Vergl. G. vom Rath, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872, 141 u. Dingl. pol. J. CCXII, 493.

die Hypothese, dass die Schwefelwasserstoff- und Dampfexhalationen ihre Existenz Vorgängen verdanken, welche von denen verschieden sind, die das Auftreten der Borsäure in den Soffionen veranlassen; Becchi und Guerazzi sehen die Borsäurequelle in einer Schicht Hayesins (Calciumborat), ohne aber die Möglichkeit des Vorhandenseins anderer Borsäuremineralien leugnen zu wollen. Das Ammoniumsulfat entsteht nach Becchi in Folge Schönbein'scher Reactionen, indem sich aus aspirirter Luft und Wasserdampf salpetrigsaures Ammonium bildet, welches durch den Schwefelwasserstoff in Ammoniumsulfat und Stickstoff übergeführt wird. (Nach Meyer (s. o.) enthalten aber die Dämpfe Schwefelammonium!) Dabei kann man immer noch annehmen, dass das Material zur Bildung der Schichten von Borsäuremineralien ursprünglich aus einer vulcanischen Quelle stamme und ähnlichen Vorgängen, wie die auf der Insel Volcano sein Dasein verdanke.

Anderweitige Quellen von Borsäure. An der Westküste Südamerikas, in Peru und Chile, kommen meist unter ähnlichen Verhältnissen wie der Natronsalpeter, grössere Mengen Boronatrocalcits vor. Es ist dies ein Mineral von wechselnder Zusammensetzung und wechselndem Gehalt an Borsäure (12 bis 50 p. C.). Unter dem Namen Rhodicit kommt auch aus den Küstenstrichen Afrikas ein ähnliches Mineral. Wenn die Preise der toscanischen Borsäure, die vollständig monopolisirt ist, sehr hoch sind, so lohnt es sich, diese Materialien zur Borsäurefabrikation zu verwenden. Man mahlt und schlemmt den Boronatrocalcit und löst ihn heiss in circa $^2/_3$ seines Gewichts roher Salzsäure auf. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil der Borsäure aus, die man abtropfen lässt, mit Wasser einmal nachwäscht und ausschleudert, wodurch sie fast vollständig rein erhalten wird. Die in der Mutterlauge gebliebene Borsäure fällt man mit Kalk aus.

Wie in Centralasien, so finden sich auch in Californien boraxhaltige Seen (vergl. S. 329), aus denen eine Art Tincal genommen wird, der wie der Boronatrocalcit auf Borsäure verarbeitet werden kann. Es ist dies in Californien vor Allem der Borax Lake oder Clear Lake, dessen Grund mit Krystallisationen von Borax bedeckt ist. Man rammt in denselben eiserne Kästen ein, pumpt diese aus und gräbt den Grundboden des Sees aus, welcher sodann ausgekocht wird. Die Production soll so gross sein, dass sie den Bedarf der Vereinigten Staaten an Borax deckt.

Wie die Borsäure Durval's und Larderel's, so sollen auch die anderen Rohmaterialien von den nämlichen Personen in England bereits durch Contracte monopolisirt sein. Hierin ist vielleicht der Grund zu finden, dass jene Rohmaterialien so selten und in so geringer Menge in deutschen Häfen anlangen und dass die Nachfrage nach Borsäure in Deutschland fortwährend eine rege ist.

Auszeichnungen für Borpräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Italien.

LARDEREL, FEDERIGO CONTE DE, e Co.	*Livorno*	[30]	Borsäure.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

JANNASCH, HUGO	*Bernburg*	[56]	Borate und Phosphate.

Dritte Gruppe.

Chemische Industrie.

Im

Verein mit Freunden und Fachgenossen

von

Dr. A. W. Hofmann,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit einem Rückblick auf die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends.

ZWEITE ABTHEILUNG:

Metalle.

Stassfurter Kali-Industrie.

Von Dr. **A. Frank**
in Stassfurt.

Die Stassfurter Kaliindustrie umfasst trotz ihres verhältnissmässig kurzen Bestehens eine so bedeutende Reihe von Fabrikationen und hat auf viele andere Zweige der chemischen Technik einen so eingreifenden und umgestaltenden Einfluss gewonnen, dass eine ausführlichere Besprechung des Ganges, welchen sie bisher genommen, und der weiteren Wege, welche ihr für die nächste Zeit vorgezeichnet sind, in mancher Beziehung von Interesse sein möchte. Obgleich bereits beim Erscheinen des Berichtes über die Londoner Weltausstellung von 1862 das Vorkommen und die Verarbeitung der Stassfurter kalihaltigen Abraumsalze als beachtenswerth erwähnt wurden [1]), hat doch erst das letzte Decennium einen selbst für unsere an schnelle Entwickelung gewöhnte Zeit überraschenden Aufschwung dieser Fabrikation gebracht.

Die Stassfurter Kaliindustrie benutzt als Rohstoff die grossen Lager von Mutterlaugensalzen — sogenannten Abraumsalzen —, welche, in einer Mächtigkeit von circa 30 m das Hangende des Stassfurter Steinsalzlagers bildend, einem ähnlichen natürlichen Processe ihre Entstehung verdanken, wie es derjenige ist, nach dem Hermann und Balard und neuerdings Merle die Mutterlaugensalze aus den Soolquellen und Seewassersalinen auf künstlichem Wege herstellten; Hauptbestandtheile dieser Abraumsalze sind der Carnallit ($KCl, MgCl_2 + 6\,H_2O$) und der Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), welche mit Schichten von mehr oder weniger reinem Steinsalz ($NaCl$) wechsellagern, daneben finden sich noch Tachhydrit ($CaCl_2$, $2\,MgCl_2 + 12\,H_2O$) sowie sporadisch eingesprengt Boracit ($2\,(Mg_3B_8O_{15}) + MgCl_2$) und, allem Anschein nach durch spätere erneute Einwirkung von Wasser in secundärer Bildung entstanden: Kainit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6\,H_2O$) und Sylvin (KCl) [2]).

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 47. [2]) Frank, Ber. d. chem. Ges. 1868, 124.

In den Carnalliten, Tachhydriten und Kainiten ist ein geringer Theil des Chlormagnesiums durch Brommagnesium ($MgBr_2$) ersetzt. Die Kieseritlagen schliessen vielfach sehr schön ausgebildete Krystalle von Anhydrit ($CaSO_4$) ein, während ein anderer Theil des schwefelsauren Calciums in Verbindung mit schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium den im Liegenden des eigentlichen Kali- und Kieseritlagers sich findenden Polyhalit ($2 CaSO_4, MgSO_4, Ka_2SO_4 + 2 H_2O$) bildet, eine Verbindung, welche bisher noch keine technische Verwendung gefunden hat und deshalb nicht in grösseren Massen gefördert wird. Als bisher seltener vorkommendes Mineral möge ausserdem noch Astrakanit ($Na_2SO_4, MgSO_4 + 4 H_2O$) erwähnt werden.

Die Abraumsalzlager wurden zuerst im Jahre 1860 bergmännisch aufgeschlossen, nachdem ihr Vorkommen und ihre Mächtigkeit schon bei dem 1857 beendigten Abteufen der preussischen Steinsalzschächte festgestellt worden war; das dicht bei Stassfurt, aber auf anhaltischem Gebiet belegene herzogl. anhaltische Steinsalzwerk Leopoldshall, dessen Schächte im Jahre 1858 in Angriff genommen worden waren, begann erst 1862 die Förderung grösserer Salzmengen.

Obgleich nun die Zusammensetzung der kalihaltigen Abraumsalze durch die Untersuchungen von H. Rose, Rammelsberg, Reichardt und Anderen bereits bekannt war, bemächtigte sich die Technik des neugebotenen Rohstoffes gleichwohl nicht sofort in grösserem Maassstabe, wenn es auch, in Folge des anregenden Einflusses der oberen preussischen Bergbehörde an vereinzelten Versuchen hierzu nicht fehlte; die auf die Ueberspeculation des Jahres 1857 folgende Krise hatte die Capitalisten gegen alle industriellen Unternehmungen, namentlich soweit dieselben mit dem Bergbau zusammenhingen, misstrauisch gemacht, und obwohl der Verfasser dieses Aufsatzes, dessen Untersuchungen über Zusammensetzung und technische Verarbeitung der Abraumsalze bis 1859 hinaufreichen, schon im Sommer 1860 den Regierungen von Preussen und Anhalt ein hierauf bezügliches Promemoria überreicht hatte, welches die für Fabrikation von Chlorkalium, Glaubersalz, schwefelsaurem Kalium, sowie von Kalidüngmitteln und endlich von Chlormagnesium und anderen Magnesiumpräparaten erforderlichen Anlagen erörterte und Rentabilitätsberechnungen enthielt, auch später seinem wesentlichen Inhalt nach veröffentlicht wurde [1]), gelang es demselben doch erst im Frühjahr 1861 die zur Etablirung einer kleinen, auf tägliche Verarbeitung von 100 Ctr. Abraumsalz eingerichteten Fabrik nöthigen Mittel aufzutreiben und deren Betrieb mit dem 1. October 1861 zu beginnen. Von

[1]) Frank, Mittheilungen der Polyt. Gesellschaft zu Berlin XXII, 342. Frank, Preuss. Patent, datirt vom 21. März 1861.

October bis December 1861 wurden in dieser Fabrik bereits 6265 Ctr. Rohstoff auf Chlorkalium verarbeitet.

Nachdem so die Anregung einmal gegeben war, folgte dann zunächst eine kleine Anlage von Foelsche[1]) und Siebel's Söhne in der Sudenburg bei Magdeburg und die grössere Fabrikanlage von Vorster & Grüneberg in der Sülze bei Stassfurt, welche letztere im Januar 1862 in Betrieb kam. Während die von Frank angelegte erste Fabrik wegen Beschränktheit der ihm zur Disposition stehenden Mittel nur mit freiem Feuer für die Lösungen etc. angelegt war, enthielt die von Dr. Grüneberg projectirte Anlage der Firma Vorster & Grüneberg von Anfang an Dampfbetrieb, wie denn überhaupt Dr. Grüneberg durch vielfache Verbesserungen die Fabrikation wesentlich gefördert hat. Als nächste Anlage folgte dann die Fabrik von Leisler & Townsend, welche ebenfalls nach einem besonderen unten näher zu erörternden System angelegt wurde. — In den 1862 vorhandenen vier Fabriken wurden zusammen 408 000 Ctr. Rohsalze verarbeitet. Der damals bei starker Nachfrage sehr hohe Preis des Chlorkaliums von circa 18 Rmk. pr. Centner 80procentiger Waare regte zur Vergrösserung der bestehenden und zur Anlage neuer Fabriken an, um so mehr als die auf Grund theoretischer Schlüsse, resp. der Liebig'schen Lehren vom Verfasser veranlassten ersten Versuche mit Kalidüngmitteln auf den Feldern der Zuckerfabriken zu Waldau und Neuhof[2]) den Producten der Kaliindustrie ein neues bedeutendes Absatzgebiet erschlossen.

Im Jahre 1863 stieg die Zahl der Kalifabriken bereits auf 11 und die Förderung der Rohsalze auf 1 288 000 Ctr. 1864 waren 18 Fabriken im Betriebe und die Förderung der Rohsalze stieg auf 2 775 000 Ctr., doch führte diese zu rasche Vermehrung eine Ueberproduction herbei, deren Folgen sich im Jahre 1865 in einer Verminderung der arbeitenden Fabriken auf 16 und des verarbeiteten Rohmaterials auf 1 900 000 Ctr. zu erkennen gaben; in dem folgenden Jahre 1866 stieg die Rohsalzverarbeitung wieder auf 3 452 000 Ctr. in 18 Fabriken.

1867	wurden	3 350 000	Ctr.	in	16	Fabriken,
1868	„	4 033 000	„	„	18	„
1869	„	4 600 000	„	„	20	„
1870	„	6 244 000	„	„	21	„
1871	„	8 064 000	„	„	25	„
1872	„	10 284 000	„	„	33	„
1873	„	9 047 000	„	„	—	„

verarbeitet.

Die neue Industrie beschäftigte in diesem Jahre, mit Ausschluss

[1]) Preuss. Patent vom 30. April 1862. [2]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1862, 246; Ibid. 1863, 173.

der in den Salzbergwerken arbeitenden circa 1100 Bergleute, durchschnittlich 3000 Arbeiter; daneben standen Dampfmaschinen von circa 1500 Pferdekraft im Betrieb, während 120 Dampfkessel den für dieselben wie für die verschiedenen Operationen der Lösung etc. nöthigen Dampf lieferten.

Im Jahre 1872 wurden producirt: Chlorkalium in den verschiedenen Handelssorten von 80 p. C., 90 p. C., 95 p. C. resp. 98 p. C. circa 1 200 000 Ctr., schwefelsaures Kalium durch Doppelzersetzung von Chlorkalium mit schwefelsaurem Magnesium circa 25 000 Ctr., Potasche circa 25 000 Ctr., schwefelsaures Magnesium, roh und krystallisirt, circa 200 000 Ctr., Glaubersalz, krystallisirt und calcinirt, durch Umsetzung bei Frostkälte gewonnen, circa 120 000 Ctr., Chlormagnesium, krystallisirt und geschmolzen, circa 100 000 Ctr., Borsäure circa 400 Ctr., Brom und Brompräparate circa 700 Ctr., künstliche Badesalze circa 2000 Ctr., Kalidüngmittel in verschiedenen Concentrationsgraden circa 1 Mill. Ctr.

Im Nachfolgenden soll nun ein kurzer Abriss der Entwickelung und des jetzigen Standes der einzelnen Fabrikationszweige gegeben werden.

A. Chlorkaliumfabrikation.

Das Rohmaterial hierfür wie für alle oben aufgeführten Producte ist das kalihaltige Abraumsalz, Rohsalz, Carnallitsalz, wie es von den Salzwerken geliefert wird; dasselbe enthält nach einer durch Handscheidung resp. Ausklaubung der stärkeren Steinsalzbänke gleich bei der bergmännischen Gewinnung vorgenommenen Aufbereitung in 100 Thln.:

circa 55 bis 65 Thle. Carnallit = 16 p. C. Chlorkalium,
„ 20 „ 25 „ Steinsalz (Chlornatrium),
„ 15 „ 20 „ Kieserit,
„ 2 „ 4 „ freies Chlormagnesium und Tachhydrit,

sowie geringe Mengen unlöslichen Anhydrits, Boracits, Mergels, Eisenglimmers etc.

Die Ablieferung und Berechnung des Rohsalzes findet nach Analyse statt, derart, dass von den Salzwerken ein Gehalt der Salze von 16 p. C. Chlorkalium = circa 60 p. C. Carnallit als Norm angenommen, ein höherer oder niederer Procentgehalt der Rohsalze an Chlorkalium vom Käufer resp. Verkäufer extra bonificirt wird, und zwar mit 0·12 Rmk. pr. 100 Kg für jedes Mehr- oder Minderprocent, so dass ein 17procentiges Salz dem Käufer beim jetzigen Grundpreise von 0·80 Rmk. pr. 100 Kg und 16 p. C. mit 0·92 Rmk., ein nur 15procentiges Salz dagegen mit 0·72 Rmk. berechnet wird. Im Allgemeinen kommen Salze unter 14 p. C. und über 18 p. C. Chlorkaliumgehalt nicht zur Ablieferung an die

Fabriken, da trotz der Verschiedenheit der einzelnen Lagen gerade durch die Gewinnung an verschiedenen Punkten und durch die Uebung der Bergarbeiter beim Hereinschiessen und Scheiden der Massen ein dem normalen Durchschnitt möglichst naher Gehalt stets erzielt wird. Die Gehaltsfeststellung der Rohsalze erfolgt in der Weise, dass jeder zehnte oder zwanzigste Wagen des Fördergutes gemahlen und aus dem gewonnenen Mahlgute, sobald es die Mühle verlässt, entweder durch einen Arbeiter oder durch mechanische Vorrichtungen regelmässig kleine Proben entnommen werden; diese Proben werden dann am Schlusse jeder Woche *pro rata* des täglichen Förderquantums zusammengemischt, feingerieben und analysirt und dient der so gefundene Kaligehalt als Grundlage für die Werthberechnung der debitirten Salze. Es liegt auf der Hand, dass eine solche Methode der Probeziehung nicht auf absolute Genauigkeit Anspruch machen kann und ebenso, dass Klagen von Seiten einzelner Empfänger hierüber nur dann erhoben werden, wenn sich der effective Gehalt unter dem berechneten Durchschnittsgehalte stellt. So lange indess der in vieler Beziehung praktische Verkauf des Salzes nach Gehalt noch üblich bleibt, dürfte es bei einem bis zu 25 000 Ctr. pr. Tag betragenden Förderquantum auf einem Werke schwer halten, eine ganz zuverlässige Methode der Werthbestimmung zu finden, namentlich aber die genaue und regelmässige Entnahme der kleinen Mahlproben ganz unabhängig von dem guten Willen der Arbeiter zu machen.

Das Rohsalz wird nun theils in kleinen 10 bis 20 Ctr. fassenden Förderwagen, wie bei den in der Nähe der Leopoldshaller Schächte belegenen Fabriken, theils, wie dies bei den von den Salzwerken entfernteren preussischen Fabriken geschieht, mittelst grosser Eisenbahnwagen in die mit Anschlussbahnen versehenen Werke befördert, um dort der weiteren Verarbeitung unterzogen zu werden. Wie schon früher gesagt gehen die hierfür angewandten Fabrikationsmethoden mit den von Hermann und Balard für Verarbeitung der Salinen- resp. Seesalzmutterlaugen benutzten fast durchgängig parallel; das ganze Stassfurter Salzlager ist eben auch durch einen regelmässigen und ungestörten Eindampfungsprocess eines grösseren geschlossenen Meeresbeckens entstanden [1]. In Folge der günstigen Umstände, dass es nach seiner Bildung von einer für Wasser undurchlässigen Mergelschicht bedeckt wurde, sind die oberen Schichten leicht löslicher Mutterlaugensalze nahezu vollkommen conservirt worden [2], während bei den sonst bekannten Steinsalzstocken auf primärer Lagerstätte von wahrscheinlich ähnlicher Entstehungsweise diese obere Lage fehlt, weil sie entweder durch neue Hebungen und Durchbrüche nicht zur ruhigen Bildung ge-

[1] Vergl. F. Bischof: Die Steinsalzwerke zu Stassfurt. [2] Prinz Schönaich-Carolath: Verhandl. der Berl. geolog. Gesellsch. April 1864.

langten oder durch später hinzutretende süsse Wasser wieder gelöst wurde.

Bei Verarbeitung der Mutterlaugen nach Hermann und Balard [1]) werden durch fractionirte Verdampfung und Krystallisation die einzelnen Bestandtheile nach einander möglichst getrennt ausgeschieden und verarbeitet, während die Stassfurter Fabrikation es dagegen mit einem sich fertig vorfindenden Gemenge der verschiedenen Salze zu thun hat.

Als theoretische Grundlagen der Fabrikation lassen sich nun kurz die nachfolgenden bezeichnen:

1. Die leichtere Löslichkeit des Chlorkalium-Chlormagnesium-Doppelsalzes (Carnallit) im Vergleich zu Steinsalz und Kieserit.
2. Die Zersetzbarkeit des Carnallits durch Wasser unter Ausscheidung von Chlorkalium und Löslichwerden des Chlormagnesiums.
3. Die Löslichkeit des Carnallits in überschüssiger Chlormagnesiumlösung, beziehungsweise die Bildung von Carnallit aus Chlorkalium bei starkem Ueberschuss von Chlormagnesium und die sehr geringe Löslichkeit von schwefelsaurem Magnesium und von Chlornatrium in viel Chlormagnesium enthaltenden Laugen;
4. endlich die im Vergleich zum Chlorkalium verhältnissmässig grössere Löslichkeit des Chlornatriums in kaltem Wasser.

Auf diese Thatsachen gestützt sind jetzt in Stassfurt hauptsächlich zwei Verarbeitungsweisen der Abraumsalze im grossen Betriebe üblich [2]) und zwar:

I. Die ältere Methode durch Auflösen des Rohsalzes in Wasser, welches durch direct einströmenden Dampf erhitzt wird, und

II. Auflösen des Rohsalzes in einer schon vorher möglichst vorge-

---

[1]) Vergl. A. W. Hofmann: Reports by the Juries 48, ferner auch den Aufsatz von A. Würtz über die Ausnutzung der Mutterlaugen der Salzgärten in einem separaten Theile dieses Berichtes.

[2]) Kleine Modificationen in Details müssen hier unberücksichtigt bleiben und ebenso solche Methoden, welche sich als praktisch undurchführbar erwiesen, wie z. B. das in vielen Lehrbüchern noch angeführte Verfahren von Vorster & Grüneberg, Carnallit, Kieserit und Steinsalz in den vorher zerkleinerten Abraumsalzen durch Setzmaschinen (nach Art der Sievers-schen Cokewaschmaschinen) zu trennen. Dieses Verfahren hat sich trotz der darauf verwendeten Kosten und Mühen als für den Grossbetrieb undurchführbar erwiesen, da ganz abgesehen davon, dass die Differenzen im Volumgewicht der drei genannten Mineralien zu unbedeutend sind, um eine irgendwie scharfe Scheidung zu gestatten, deren Lagerung so durchsetzt und unregelmässig ist, dass die der Setzarbeit vorangehende Zerkleinerung die einzelnen Salze nicht in einer für die Scheidung geeigneten Weise freilegt. Das Verfahren von Foelsch, welches 1872 patentirt wurde, und ebenso das von Dr. Schrader patentirte — Abscheidung des Chlorkaliums durch Salzsäure — haben ebenfalls nur historisches Interesse.

wärmten Chlormagnesiumlauge, deren Lösefähigkeit ebenfalls durch Dampfeinströmung weiter erhöht wird.

Bei der ersten in der grösseren Anzahl der Fabriken befolgten Methode werden nicht unbedeutende Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Magnesium mit aufgelöst, gleichviel ob man das Rohsalz in grossen Stücken in die Lösegefässe bringt, oder, wie es Leissler & Townsend in ihrer Anlage zuerst durchführten, die Abraumsalze gemahlen anwendet und durch mechanische Rührvorrichtungen die Lösung beschleunigt. Bei dem Lösen von Stücksalzen bleibt etwas mehr Kali in den Löserückständen zurück, da, wie schon erwähnt, häufig dünnere Kali- resp. Carnallitlagen den schwer löslichen Kieserit durchsetzen; doch dürfte dieser geringe Verlust durch die selbst bei eignem Mahlbetriebe ca. 0·12 Rmk. pr. 100 Kg = $12^1/_2$ p. C. des Ankaufspreises betragenden Mehrauslagen, welche das Mahlen der Salze verursacht, wohl compensirt werden. In neuerer Zeit ist in mehreren Fabriken mit Vortheil der Blake'sche Steinbrecher (Nussknacker) zum Vorbrechen der Stücksalze angewandt, da derselbe den spröderen Carnallit vorzugsweise zersplittert, dagegen den mehr zähen Kieserit und das dichtere Steinsalz in grossen Stücken durchlässt und so die Lösung des Carnallits beschleunigt. Das Lösen von Stücksalzen bietet endlich noch den wenn auch unwesentlichen Vortheil, dass dabei eine theilweise Scheidung des in den Löserückständen enthaltenen, für manche Zwecke noch brauchbaren Steinsalzes möglich ist, während der andere Hauptbestandtheil der Löserückstände, der Kieserit, ebenfalls ohne grössere Schwierigkeiten gewonnen werden kann. Nach alledem dürften sich die Vorzüge und Nachtheile dieser beiden Variationen der ersten Methode mit Stücksalz und Mahlgut ziemlich ausgleichen.

Die dabei erhaltene Löselauge von circa 32° B. hat nach Qualität der verwendeten Rohsalze eine etwas verschiedene Zusammensetzung, von der die folgenden von Th. Becker im Laboratorium der Frank'schen Fabrik ausgeführten Analysen ein Bild geben:

	I.	II.
Kaliumchlorid	9·65	10·24
Natriumchlorid	6·89	6·22
Magnesiumchlorid	14·62	15·73
Magnesiumsulfat	4·11	3·74

Dieselbe liefert, nachdem aus ihr durch Abkühlung bis auf 60 bis 70° C. (fractionirte Krystallisation) ein Theil des mitgelösten Kochsalzes mit nur geringem Chlorkaliumgehalte abgeschieden ist, einen ersten sehr kräftigen Anschuss von 65- bis 75procentigem Chlorkalium. Die resultirende Lauge wird behufs weiterer Gewinnung des darin noch enthaltenen Chlorkaliums und Ausscheidung, beziehungsweise Auskochung von mitgelöstem schwefelsauren Magnesium und Chlornatrium

weiter eingedampft. In den ersten Jahren der Fabrikation, als das Rohsalz 1·70 Rmk. pr. 100 Kg und Chlorkalium von 36 bis 24 Rmk. pr. 100 Kg kostete, während der Preis der Braunkohle 0·20 bis 0·25 Rmk. pr. Hektoliter *loco* Fabrik betrug, fand noch ein **zweimaliges** Verdampfen und Auskrystallisiren der Laugen statt, während man es bei den jetzigen niedrigen Rohsalz- und Chlorkaliumpreisen von 0·80 Rmk. beziehungsweise 12 Rmk. pr. 100 Kg, den erhöhten Löhnen und dem gegen früher auf das Doppelte gestiegenen Kohlenpreise (0·45 bis 0·50 Rmk. pr. Hektoliter) vortheilhafter findet, die Lauge nach der ersten Krystallisation nur noch **einmal**, dann aber auch gleich soweit einzudampfen, dass sie einen starken Anschuss von Carnallit giebt, der fast alles Chlorkalium enthält und eine das weitere Eindampfen nicht mehr lohnende Mutterlauge mit 1·0 bis 1·2 p. C. Chlorkaliumgehalt zurücklässt.

Die ganze Operation nebst den dabei resultirenden Producten wird aus der nachfolgenden schematischen Zusammenstellung klar werden, bei welcher von der vorerwähnten fractionirten Krystallisation der besseren Uebersichtlichkeit halber abgesehen ist.

Das in der ersten Krystallisation gewonnene Kalisalz wird ebenso wie das durch nochmaliges Lösen und Umkrystallisiren aus den späteren Krystallisationen II. und III. gewonnene Chlorkalium durch Waschen — Decken — mit kaltem Wasser concentrirt, indem man das Salz in hohe Bottiche füllt und möglichst kaltes Wasser darauf giebt. Da nun Chlorkalium in kaltem Wasser weniger löslich ist als Chlornatrium, so wird von letzterem durch das Waschwasser mehr gelöst und es wird je nach der Menge des aufgegebenen Wassers ein Chlorkalium von 80 bis 95 p. C. Gehalt gewonnen; die ablaufenden natürlich viel Chlorkalium enthaltenden Waschwasser werden entweder bei der Rohsalzlösung wieder zugesetzt oder mit den anderen Laugen verdampft [1]).

Wird die von der ersten Krystallisation fallende Lauge, wie es jetzt meist geschieht, nur einmal und zwar sofort auf Carnallitanschüsse eingedampft, so wird eine grössere Menge ausgekochtes Salz — Fischsalz oder Bühnensalz — abgeschieden, da dann in der einen Operation mehr Chlornatrium und Magnesiumsulfat entfernt werden muss, mit welchen aber auch entsprechend grössere Mengen Kalisalze niedergerissen werden; man führt deshalb, und um die Siedepfannen durch Aufbrennen von Salz nicht zu sehr zu schädigen, die Verdampfung nur soweit, dass in der zurückbleibenden letzten Lauge je nach der Aussentemperatur noch 1·0 bis 1·7 p. C. Chlorkalium übrig bleiben. **Feste Regeln**

---

[1]) Zahlreiche und detaillirte analytische Untersuchungen über die einzelnen Stadien der Chlorkaliumfabrikation sind von Dr. Th. **Becker** nach den auf Veranlassung des Verfassers ausgeführten Arbeiten in seiner Inauguraldissertation: Ueber die Stassfurter Kaliindustrie. Tübingen 1872, und daraus in Wagn. Jahresber. 1871, 279 veröffentlicht.

	K Cl	Mg Cl_2	Na Cl	Mg SO_4	Ca SO_4	H_2O	Unlösliches
Rohsalz	16	21	21·4	13	1·2	25·3	2·1
Lauge vom Lösekessel .	9·65	14·62	6·89	4·11	0·08	Rest	—
Löserückstände	3·1	3·0	54·1	29·1	4·8	5·6	3·0
Erste Krystallisation . .	61·85	2·58	26·28	0·80	0·24	Rest	—
Rückständige Lauge von der ersten Krystallisation	4·89	17·58	4·83	3·66	—	—	—
Zur zweiten Krystallisation eingedampfte Lauge 32° B.	6·92	20·58	3·67	5·34	—	—	—
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	3·66	6·33	67·08	1·70	—	—	—
Zweite Krystallisation .	49·56	4·50	30·47	2·71	—	—	—
Rückständige Lauge von der zweiten Krystallisation	3·28	22·83	2·07	4·16	—	—	—
Zur dritten Krystallisation auf 36° B. eingedampfte Lauge	5·08	28·48	0·35	3·04	—	—	—
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	11·36	4·41	56·10	12·24	—	—	—
Dritte Krystallisation . .	22·58	26·62	16·52	0·84	—	—	—
Letzte nicht mehr siedewürdige Lauge	0·61	31·32	—	3·17	—	—	—

lassen sich in dieser Beziehung nicht geben, da es hier, wie überall in der Technik, eben nicht darauf ankommt, das Rohmaterial bis zur äussersten Grenze auszubeuten, sondern einen Mittelweg einzuschlagen, der bei möglichster Ausnutzung des Rohstoffes die massenhafte und billigste Darstellung des Fabrikats durch höchste Ausnutzung der Anlagen und der Arbeitskräfte, wie durch raschen Capitalumschlag gewährt. Muss es dabei auch vom wissenschaftlichen Standpunkte beklagt werden, dass die Stassfurter Kalifabrikation nach nahe zwölfjährigem Betriebe zu 100 Kg Chlorkalium noch ebensoviel Rohstoff

verbraucht als bei ihrem ersten Anfange — circa 375 bis 400 Kg 75 bis 80 p. C. Rohsalz von 16 Kg Chlorkaliumgehalt auf 100 Kg Handelswaare von 80 p. C. Chlorkaliumgehalt — und also noch reichlich ein Drittel des in Arbeit genommenen Rohstoffes nicht direct zu Gute macht, so ist doch andererseits zu berücksichtigen, dass der Preis des Chlorkaliums von 36 Rmk. auf 12 Rmk. pr. 100 Kg gesunken ist, während der Gestehungspreis des dazu erforderlichen Rohsalzes nur von 12 Rmk. auf 6 Rmk. reducirt worden ist. Ferner darf hierbei nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Kaliindustrie sich auch für die geringhaltigeren Nebenproducte der Fabrikation in deren Verwendung als Düngsalze (vergl. S. 382 dieses Berichts) eine Absatzquelle geschaffen hat, welche es zu Zeiten manchem Fabrikanten sogar vortheilhaft erscheinen liess, speciell auf grössere Mengen von mittelgrädigeren Abfallproducten zu arbeiten, selbst wenn dadurch der Rohsalzverbrauch pr. 100 Kg Chlorkalium (80 p. C.) auf 900 Kg. und darüber stieg. Zieht man endlich in Betracht, dass das Stassfurter Kalisalzlager, namentlich nachdem seine bedeutende Ausdehnung durch die neueren, theilweise bereits aufgeschlossenen Funde bei Westeregeln (Douglashall), Löderburg und Rothenförde (Zeche Agathe), und beim Lerchenbrunnen (Riebeck'scher Schacht) als technisch unerschöpflich bezeichnet werden kann, so ist die scheinbare Vergeudung von Material auch vom Standpunkte der Nationalökonomie verzeihlich.

Nach dieser allgemeinen Betrachtung kehren wir zur Fabrikation und zwar zu der zweiten bereits erwähnten Methode der Rohsalzverarbeitung zurück, welche sich darauf gründet, dass Chlorkalium resp. Carnallit in einem Ueberschuss von heisser Chlormagnesiumlauge löslich ist, während dieselbe Chlornatrium sehr wenig, Kieserit fast gar nicht löst. Bei dieser Fabrikationsmethode, welche zuerst von der Firma Ziervogel & Tuchen in grösserem Maassstabe durchgeführt worden ist, wird daher das gemahlene Rohsalz nicht mit Wasser sondern mit erhitzter Chlormagnesiumlauge unter beständigem Umrühren mittels mechanischer Rührwerke behandelt; der Carnallitgehalt des Rohsalzes löst sich in der Chlormagnesiumlauge auf und krystallisirt beim Erkalten nahezu vollständig wieder heraus und die Mutterlauge wird immer zu neuen Behandlungen verwendet. Der gleich als Product der ersten Krystallisation gewonnene, sehr wenig Chlornatrium und fast gar keine schwefelsauren Salze enthaltende, gereinigte Carnallit wurde zuerst nach dem von Balard beziehungsweise Merle angewendeten Verfahren durch einfaches Zerrühren mit kaltem Wasser in meist ungelöst bleibendes Chlorkalium und sich lösendes Chlormagnesium zersetzt; das so erhaltene Product zeigte aber, obwohl es wenig Chlornatrium enthielt, meist einen nicht unwesentlichen Chlormagnesiumgehalt und war ausserdem sehr feinkörnig — schlammig —, so dass es weder von den Salpeterfabrikanten, noch zur Darstellung von schwefelsaurem Kalium (durch Zersetzung mit Schwe-

felsäure im Sulfatofen) gern genommen wurde; namentlich klagte man darüber, dass die Zersetzung des feinen Salzes beim Uebergiessen mit Schwefelsäure eine zu stürmische sei und dass dadurch, wie durch das spätere, unter theilweiser Bildung von saurem schwefelsauren Kalium erfolgende Zusammenballen der Masse bedeutende Verluste und Störungen entständen. Zur Abhilfe dieser begründeten Klagen ist das Verfahren neuerdings in soweit verändert worden, dass das Zerrühren der Carnallite mit kaltem Wasser nicht mehr stattfindet, dieselben vielmehr wie bei dem Umkrystallisiren der Nachproducte der Süsswasserlösungsmethode durch Einströmen von Dampf siedend gelöst werden, wobei dann aus der heissen Lösung ein krystallisirtes, grobkörniges Salz sich ausscheidet.

Das so gewonnene Chlorkalium wird durch Uebergiessen — Decken — mit kaltem Wasser von anhängendem Chlormagnesium und dem wenigen beigemengten Chlornatrium gereinigt und liefert ein besonders hochgradiges (98 bis 99 p. C.) Chlorkalium, welches für Darstellung von Potasche, chlorsaurem und chromsaurem Kalium vorzugsweise geeignet und beliebt ist. Die von der Zerlegung des reinen Carnallits fallende Lauge wird nochmals eingedampft und giebt dann einen weiteren Anschuss von Carnallit, der wie der erstgewonnene aufgearbeitet wird. Die bei diesem Eindampfen ausgekochte geringe Menge Bühnensalz — Fischsalz — enthält neben anhaftendem Magnesiumchlorid nur Chlornatrium und Chlorkalium in wechselnden Mengen (16 bis 22 p. C. Chlorkalium), aber fast gar keine schwefelsauren Salze. Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dass man ohne complicirte chemische Operationen und ohne grossen Verlust beim Decken das gesammte erhaltene Chlorkalium in hochprocentiger Waare erzielt, und dass daher weniger Laugen zu verdampfen sind; dagegen erfordert das Verfahren mehr und complicirtere maschinelle Anlagen an Mühlen, Rührwerken etc., sowie sehr heissen, hochgespannten Kesseldampf, da bei schwachem Dampfe die Verdünnung der ersten Rohlösung zu bedeutend wird und dann zuviel Chlorkalium in der ersten Mutterlauge bleibt. Versuche, welche gemacht wurden, diesem Uebelstande durch Erhitzen der Laugen mit directem Feuer oder mit Dampf in geschlossenen Röhren — Schlangen — zu begegnen, sind bisher erfolglos geblieben, da hierbei entweder die Apparate zu sehr leiden oder die Operationen zu sehr verzögert werden.

Wahrscheinlich werden daher die beiden Arbeitsmethoden neben einander in Ausübung bleiben; nur für den Fall, dass später Rohsalze mit geringerem Chlorkaliumgehalt als 16 p. C. dauernd verarbeitet werden müssen, hat die Laugenlösung Vorzüge, während es auf der Hand liegt, dass bei sehr reichen, also zum grossen Theil aus Carnallit bestehenden Rohsalzen die vorherige Reindarstellung des Carnallits unnöthig wird.

Das auf die eine oder andere Art erhaltene Chlorkalium wird, nachdem es gedeckt und soweit wie möglich abgelaufen ist, entweder durch Centrifugen von dem noch anhängenden Wasser befreit, oder auf mit Dampf oder abgehendem Feuer geheizten Darren oder endlich durch directes Feuer in Flammöfen getrocknet und versandfertig gemacht. — Letzteres Verfahren ist das allgemein übliche, da das Entwässern mittelst Centrifugen, ganz abgesehen davon, dass es nie ein vollkommenes ist, viel Maschinenkraft erfordert, deren Erzeugung mehr Brennmaterial kostet, als der Trockenprocess im Flammofen, während bei letzterem durch richtige Anlage und sorgsame Behandlung der Feuerung das Zusammenfritten des Salzes (Schmelzen) und dessen Verunreinigung mit Flugasche ebenfalls vermieden werden kann.

Das Chlorkalium wird im Handel meistens auf Grundlage eines Gehaltes von 80 p. C. notirt, ein Gebrauch, welcher dadurch entstanden sein mag, dass man zur Darstellung eines Centners = 50 Kg Kalisalpeter circa 40 Kg reines Chlorkalium bedarf —; theoretisch sollen 32·25 Kg KCl = 50·5 Kg $KaNO_3$ ergeben — es wird daher jetzt sowohl effectiv 80procentiges als auch 95- resp. 98procentiges Chlorkalium stets pr. 50 Kg und 80 p. C. gehandelt, doch sind die Preise für die 40 Kg hochgradige 95- bis 98procentige Waare circa 10 p. C. höher, als für die nur effectiv 80 p. C. haltenden Sorten; kostet daher 80procentige Waare pr. 50 Kg und 80 p. C. 6 Rmk., so kosten 40 Procent-Kg in 96gradigem Chlorkalium ungefähr 6·5 Rmk. oder 50 Kg 96procentiges effectiv 7·92 Rmk. Für einzelne Verwendungen des Chlorkaliums wie zu Potasche, chlorsaurem Kalium wird oft neben einem garantirten Minimalgehalt an Chlorkalium, 95 bis 96 p. C., noch ein Maximalgehalt an Chlornatrium (Maximum 1 bis 3 p. C.) bedungen.

Die Bestimmung des Chlorkaliumgehalts der Waare findet stets mittelst Analyse als Kaliumplatinchlorid statt, da alle anderen Methoden der Kalibestimmung mittelst Alaunprobe, Kieselflusssäure, sauren weinsauren Natriums etc. sich als nicht zuverlässig erwiesen haben.

Abfall und Nebenproducte der Chlorkaliumfabrikation.

Dieselben bestehen:

I. Aus den ersten Löserückständen,

II. aus den beim Concentriren der Laugen ausgekochten Salzen (Bühnensalz, Fischsalz) und

III. aus den letzten Mutterlaugen.

Die **Löserückstände** haben im grossen Durchschnitt nachfolgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

Anhydrit	4·8
Schwefelsaures Magnesium	29·1
Chlornatrium	54·1
Chlorkalium	3·1
Chlormagnesium	3·0
Unlösliches (Boracit, Mergel etc.)	0·3
Wasser	5·6.

Die technisch verwerthbaren Bestandtheile der Löserückstände sind also der Kieserit und das Steinsalz, und findet deren Benutzung in zweierlei Art statt, indem man entweder diese Stoffe getrennt gewinnt und verwendet oder durch gemeinschaftliches Auflösen der beiden Salze ein Laugengemisch herstellt, welches bei entsprechender Abkühlung Glaubersalz ausfallen lässt ($MgSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + MgCl_2$).

B. Schwefelsaures Magnesium (Kieserit, Bittersalz).

Kieserit [1]) und Steinsalz werden jetzt in der Weise getrennt, dass die auf einem Gefäss mit (falschem) durchlöcherten Boden liegenden Löserückstände mit einem Strom kalten Wassers behandelt werden, welcher den Kieserit mehlförmig fortschlämmt, während das Steinsalz theils gelöst wird, theils in grossen Stücken zurückbleibt und nachdem es abgespült und getrocknet ist, für Herstellung von Gewerbesalz oder Viehsalz denaturirt und gemahlen werden kann. Das Wasser resp. die Kochsalzlösung mit dem aufgeschlämmten Kieserit und den darin theilweise mit suspendirten anderen unlöslichen Stoffen, Anhydrit, Mergel etc., wird durch eine Rinne auf ein feinmaschiges Sieb geleitet, wie solche bei der Stärkefabrikation Anwendung finden. Auf dem Siebe bleiben die gröberen Anhydritkrystalle, Steinsalzstückchen etc. liegen, während Kieserit und die anderen feinen aufgeschlämmten Stoffe mit dem Wasser durch das Sieb in ein darunter befindliches flaches Gefäss gehen, in welchem sich der Kieserit bei verlangsamter Geschwindigkeit des Wasserstromes in Folge seines höheren Volumgewichtes rasch absetzt, die anderen mitgeschlämmten Stoffe gehen mit dem abfliessenden Wasser fort. Sobald sich das Kieseritmehl in dem Absatzkasten etwas angesammelt hat, wird die breiige Masse mit Schaufeln herausgestochen und in Formen geschlagen, in denen sie durch Bindung des noch beigemischten Wassers nach Art von gebranntem Gyps bald zu festen Blöcken erstarrt, welche je nach der angewendeten Blechform cylindrisch oder parallelepipedisch sind, meist 25 bis 30 Kg wiegen und in dieser Form zur weiteren Verwendung beziehungsweise zum Versand kommen. Der Kieserit enthält durchschnittlich:

---

[1]) Das angegebene Verfahren der Kieseritgewinnung ist zuerst von Clemm beschrieben: Brevet d'invention 6. October 1863.

55 bis 60 p. C.		Magnesiumsulfat,
8 „ 10 „		Calciumsulfat (freie Anhydritkrystalle),
2 „ 4 „		Natriumchlorid,
0 „ 0·5 „		Magnesiumchlorid,
0 „ 0·5 „		Unlösliche Stoffe (Mergel, Boracit etc.),
Rest Wasser,		

lässt sich also als ein unreines Bittersalz mit 3 bis 3½ Mol. Krystallwasser betrachten. Eine theilweise Entfernung dieses Wassergehaltes durch Glühen findet für gewisse Verwendungszwecke statt und wird auf diese Weise eine calcinirte Waare mit einem durchschnittlichen Gehalt von 75 p. C. wasserfreiem schwefelsaurem Magnesium (72 bis 80 p. C.) hergestellt. — Der Preis des rohen Kieserits ist zur Zeit zwischen 0·3 bis 0·8 Rmk. pr. 100 Kg ab Stassfurt, und da er bei einem Gehalt von 60 p. C. wasserfreiem schwefelsaurem Magnesium 40 p. C. wasserfreier Schwefelsäure enthält, so bietet sich darin der Technik wohl das billigste lösliche schwefelsaure Salz für zahlreiche Fällungs- und Umsetzungsprocesse, auch ist selbstredend das jetzt in gewissen Industriebranchen massenhaft gebrauchte Bittersalz aus keinem Rohstoff billiger herzustellen als aus dem Kieserit, der bei einfachem Behandeln mit kaltem oder besser heissem Wasser nach Aufnahme der ihm noch fehlenden Mengen Krystallwasser in das leicht lösliche krystallisirte schwefelsaure Magnesium ($MgSO_4 + 7$ aq.) übergeht.

Die Fabrikation des Bittersalzes als Nebenartikel wird in Stassfurt selbst von mehreren Firmen [1]) betrieben, da indess krystallisirtes Bittersalz bei einem Wassergehalt von 52 p. C. nur 48 p. C. schwefelsaures Magnesium enthält, gegen 55 bis 60 p. C. im Kieserit, und ausserdem kostspielige Emballage erfordert, um ungünstigen Einflüssen während des Transportes widerstehen zu können, so wird von England, den Vereinigten Staaten etc. nur roher Kieserit in Blöcken bezogen und dessen geklärte Lösung entweder direct verbraucht, oder daraus an der Gebrauchsstelle selbst krystallisirtes Bittersalz dargestellt, welches dann gar nicht getrocknet, sondern durch blosses Centrifugiren von anhängender Lauge befreit und in Säcken versandt wird. Hauptsächlichste Verwendung findet das so gereinigte Salz zum Appretiren von Baumwollstoffen, um dieselben, wie der Kunstausdruck beschönigend lautet, „griffig" zu machen, d. h. ihnen scheinbar Qualität und Gewicht dichter stoffreicher Zeuge zu geben. Zu diesem Zwecke werden die Stoffe durch concentrirte Bittersalzlösungen passirt und dann langsam getrocknet; die nadelförmigen, weichen und seideglänzenden Bittersalzkrystalle vereinigen sich dabei sehr fest mit der Gespinnstfaser und ertheilen derselben einen erhöhten Lustre, welcher den Laien, d. h. in diesem Falle das grosse Publicum, täuscht. Selbstverständlich wird das schein-

---

[1]) Wüstenhagen & Co.: Vereinigte chem. Fabriken zu Leopoldshall.

bar so dichte kräftige Zeug alsbald zu einem losen unscheinbaren Lappen, wenn der Käufer die erste Wäsche damit vornimmt [1]). Enthält das zur Appretur verwandte Bittersalz Chlor, namentlich als Chlormagnesium, so werden die Stoffe nicht nur feucht, sondern auch beim Passiren über die Trockenwalzen des Kalanders brüchig und mürbe in Folge der Bildung von Salzsäure ($MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$).

Verwendung des Kieserits als Fällungsmittel. Es wurde schon vorher darauf hingewiesen, dass der Kieserit als zur Zeit billigstes in Wasser lösliches schwefelsaures Salz die Schwefelsäure ersetzen könne; als hauptsächlichste zum Theil schon praktisch durchgeführte Anwendungen desselben mögen hier erwähnt werden:

a. Darstellung von *Blanc fixe* (gefälltes schwefelsaures Barium) durch Fällung der Chlorbariumlösung mit Kieserit anstatt mit Schwefelsäure. Bei diesem Process bleibt Chlormagnesium in der Lösung, welches event. concentrirt und zur Gewinnung neuer Quantitäten von Chlorbarium aus Schwerspath nach der von Godin und Hasenclever angegebenen Methode benutzt werden kann. Ebenso kann das bei Darstellung des in der Technik als Annaline (Perlweiss, *Pearlhardening*) bezeichneten gefällten schwefelsauren Kalkes mittelst Bittersalzes übrig bleibende Chlormagnesium durch Zerlegung mit Aetzkalk zu Darstellung von neuem Chlorcalcium benutzt und damit wiederholt verwendet werden.

Als Ersatz und Verbesserung der Annaline, namentlich für Papierfabrikation, ist endlich unter dem Namen Magnesiaweiss vom Verfasser ein Präparat erzeugt worden, welches durch directe Fällung von schwefelsaurem Magnesium mit Aetzkalk oder Aetzbaryt gewonnen, ein Gemisch von Magnesiumhydrat und *Blanc fixe* resp. Perlweiss darstellt und als Füllstoff für Papier etc. um so mehr Beachtung finden dürfte, als die Fällung in der Papiermasse resp. auf der Zeugfaser selbst erfolgen kann, sich also sehr leicht mit derselben vereinigt.

b. Auch die für die bei der Darstellung des Alaunes seit lange bekannte Ausnutzung der in den Rohalaunlaugen enthaltenen schwefelsauren Salze des Magnesiums und Eisens behufs Zerlegung des Chlorkaliums beziehungsweise auch des Chloraluminiums ist Kieserit mit Erfolg verwendet worden, indem man Gemische von 1 beziehungsweise 4 Mol. schwefelsauren Magnesium im Kieserit mit 2 Mol. Chlorkalium der

[1]) Es sind mir mit Bittersalz appretirte Stoffe zu Händen gekommen, welche durch blosses Auswaschen mit destillirtem Wasser 53 p. C. ihres Gewichtes verloren und nur circa 40 p. C. wirkliche Baumwolle enthielten; bei solcher Zusammensetzung kann es nicht Wunder nehmen, wenn das Kg fertiger gewebter und appretirter Baumwollwaaren zur Zeit billiger im Markte ist, als das gleiche Gewicht roher unversponnener Baumwolle! In Deutschland ist diese Verwendung des Bittersalzes noch nicht so verbreitet als in England, wo aber auch von den bedeutendsten Journalen (Times 1869, 70, 71) gegen den Missbrauch der Appreturzusätze eindringlichst gewarnt worden ist.

Lösung von schwefelsaurer Thonerde beziehungsweise von Chloraluminium zusetzte, die ausgefällten Laugen, welche namentlich bei Verarbeitung von salzsaurer Thonerde bedeutende Mengen (4 Mol. für 1 Mol. Alaun) Chlormagnesium enthalten, geben beim Glühen den grössten Theil ihrer Salzsäure ab, die zur Herstellung von neuen Chloraluminiumlösungen dienen kann. Für die Verwerthung der neuerdings mehrfach in den Handel gebrachten natürlichen Thonerdephosphate (Rodondophosphat etc.) sowie der nach Jacobi's interessanten Extractionsverfahren mittelst schwefliger Säure gewonnenen phosphorsauren Thonerde aus den Rasenerzen dürfte die obige vom Verfasser in Deutschland, von Townsend in England angeregte Methode Bedeutung gewinnen.

Eine andere technische Verwendung des Kieserits ist die von Dr. Grüneberg [1]) in Anlehnung an die Scott'sche Cementbereitung vorgeschlagene Herstellung künstlicher Steinmassen durch Zusatz von Kieserit zu Aetzkalk beziehungsweise Kalkmörtel, über welche indess bisher noch keine Erfahrungen aus der Praxis vorliegen. Ebenso haben die namentlich in den letzten Jahren vielfach wiederholten und erneuten Vorschläge, das Ammoniak aus den Gaswassern und Cloakenwassern durch Gemische von saurem phosphorsaurem Calcium und schwefelsaurem Magnesium zu präcipitiren, zu einem technisch brauchbaren Resultate noch nicht geführt. Versuche, welche vom Verfasser dieses bereits 1865 bis 1867 in dieser Beziehung angestellt wurden [2]), zeigten, dass die Fällung des Ammoniaks aus den Gaswassern als phosphorsaures Ammonium-Magnesium nur eine sehr unvollständige war und scheinen auch alle späteren Vorschläge und zahlreich genommenen Patente diese Schwierigkeit nicht gelöst zu haben, da das als Düngmittel namentlich für Cerealien sehr brauchbare phosphorsaure Ammonium-Magnesium nirgends in den Handel gelangt ist.

C. Schwefelsaures Kaliummagnesium und schwefelsaures Kalium.

Schon bei Beschreibung der Stassfurter Mineralien resp. Rohsalze wurde des Kaïnits Erwähnung gethan, welcher in seiner reinsten Form ein eigenthümliches Doppelsalz von schwefelsaurem Kaliummagnesium und Chlormagnesium (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 5H_2O$ oder nach Rammelsberg $MgSO_4$,$KCl + 6H_2O$) ist und durch längeres Lagern in feuchter Luft unter Verlust von 1 Mol. Chlormagnesium, welches als Lauge abfliesst, schwefelsaures Kaliummagnesium zurücklässt [3]). Der Kainit kommt indess in den Salzlagern nie in grösseren

[1]) Wagn. Jahresber. 1873, 519. [2]) Die betreffenden Präparate waren schon in Paris 1867 ausgestellt. [3]) Es ist dies die von Reichardt unter dem Namen Schönit als besonderes Mineral bestimmte an feuchten Stössen des Anhaltischen Salzwerkes gefundene secundäre Bildung.

Mengen rein vor, ist vielmehr stets mit Carnallit, Kochsalz und anderen Salzen derartig durchwachsen und zusammengelagert, dass sein durchschnittlicher Gehalt an schwefelsaurem Kalium 22 bis 23 p. C. kaum übersteigt; ist aber schon bei dem seltenst vorkommenden reinen Kainit die Zersetzung in feuchter Luft eine sehr langsame und nur an der Oberfläche vorkommende, so liegt es auf der Hand, dass der rohe Kainit auf solche quasi spontane Weise noch weniger zerlegt werden kann, da als Product ein Gemisch von schwefelsaurem Kaliummagnesium mit den anderen Bestandtheilen des Rohkainits verbleiben würde. Obgleich man daher nach der Auffindung des Kainits im Jahre 1864 wohl erkannte, dass hierin ein Material für Darstellung von reinem schwefelsaurem Kaliummagnesium gegeben sei, musste man für dessen Gewinnung doch sofort complicirte Lösungs- und Krystallisationsprocesse anwenden. Die absolute Unzuverlässigkeit und Ungleichheit des Materials, noch mehr die in den letzten Jahren erfolgte bedeutende Preiserhöhung des auch für Darstellung von Düngerpräparaten und Düngermischungen benutzten Kainits haben indess seine ausgedehnte und lohnende Verarbeitung zu reinem schwefelsaurem Kaliummagnesium (Picromerit) ganz unmöglich gemacht und stellt man dasselbe deshalb auch durch Zersetzung von Kieserit mit dem aus dem Carnallit gewonnenen Chlorkalium dar ($2KCl + 2MgSO_4 + 5H_2O = K_2SO_4, MgSO_4 + 5H_2O + MgCl_2$). Da sich nun die Angaben französischer Chemiker, nach welchen sich aus dem schwefelsauren Kaliummagnesium durch Zuschlag von Kalk und Kohle direct im Leblanc'schen Process kohlensaures Kalium mit Vortheil gewinnen lassen sollte, bei angestellten Versuchen als unrichtig ergaben, die anderen Verwendungsarten des schwefelsauren Kaliums für Glas, chromsaures Kalium etc. aber ein möglichst magnesiumfreies Material erfordern, so ging man einen Schritt weiter, indem man aus dem Kaliummagnesiumdoppelsalz reines schwefelsaures Kalium darstellte. Als Grundlage hierfür diente:

a. Die Zerlegung des Doppelsalzes durch einfaches Umkrystallisiren, wobei sich das schwer lösliche schwefelsaure Kalium etwa zur Hälfte ausscheidet, während ein neues Doppelsalz von der ungefähren Zusammensetzung $K_2SO_4, 2MgSO_4$ in der Lösung bleibt.

b. Die Zerlegung des Doppelsalzes durch Hinzufügung von 4 Mol. resp. von 6 Mol. möglichst reinen Chlorkaliums, wobei sich aus $K_2SO_4, 2MgSO_4 + 4KCl = 3K_2SO_4 + 2MgCl_2$ oder vielmehr aus $K_2SO_4, 2MgSO_4 + 6KCl = 3K_2SO_4 + 2MgCl_2 + 2KCl$ bilden.

Das schwefelsaure Kalium scheidet sich auch hierbei als feinkörnige Masse ab, während der gleichzeitig gebildete Carnallit in Lösung bleibt, aus welcher durch Verdampfung und Krystallisation das Chlorkalium wieder gewonnen werden muss. Das für die Doppelzersetzung anzuwendende Chlorkalium muss möglichst rein, namentlich frei von Natriumsalzen sein, da diese sonst ebenfalls, mit in den Process eintretend, das

erhaltene Product verunreinigen. Eine andere ebenfalls versuchte Methode zur Darstellung von schwefelsaurem Kalium beruht auf der Zersetzbarkeit von schwefelsaurem Natrium mit Chlorkalium; da aber diese Zersetzung keine vollständige ist, vielmehr stets ein nur für Glashütten brauchbares Doppelsalz von $3 K_2 SO_4 + Na_2 SO_4$ hierbei entsteht, so hat man dieses Verfahren vollständig aufgegeben [1]).

Die Darstellung des schwefelsauren Kaliums hat die Zeit und Kraft der Techniker vielfach in Anspruch genommen, es sind namentlich von den Firmen Vorster & Grüneberg und Andrae & Grüneberg schon vor Jahren ausgedehnte und kostspieligste Versuche darüber angestellt worden, welche zwar sehr schöne Producte geliefert, aber zu keiner lohnenden und gleichmässig sicheren Fabrikation geführt haben. Neuerdings hat die Firma Wünsche & Göring in Leopoldshall diese Fabrikation aufs Neue angegriffen, ob mit besserem Resultate wie die früheren, muss abgewartet werden. — Nach der Ansicht des Verfassers ist die Darstellung des schwefelsauren Kaliums unter der Benutzung des schwefelsauren Magnesiums zwar chemisch ausführbar, wird aber, von dem für den Techniker allein maassgebenden commerciellen Standpunkte betrachtet, in Stassfurt nie praktisch werden können. Der Process erfordert zunächst ein sehr reines Chlorkalium, welches man in einer Operation durch einfaches Uebergiessen mit Schwefelsäure in dem gewöhnlichen Sulfatofen ohne grosse Mühe und Substanzverlust in schwefelsaures Kalium convertiren und dabei noch ein mehr oder minder werthvolles, aber doch stets brauchbares Nebenproduct — die Salzsäure — erzielen kann. Auch das für Darstellung des schwefelsauren Kaliums durch Doppelzersetzung erforderliche schwefelsaure Magnesium muss erst durch complicirte Schlämmprocesse von den anderen Rückständen getrennt werden.

Das Bestreben, mit Zuhilfenahme der sehr billigen Schwefelsäure der Kieserite ein werthvolleres Kalisalz als es das Chlorkalium ist, möglichst in einer Fabrikation darzustellen, ist gewiss sehr erklärbar, wenn man indess berücksichtigt, dass die Schwefelsäure der Kieserite durch einen sehr einfachen, wenig Apparate erfordernden Löse- und Ausfrierprocess für Darstellung von schwefelsaurem Natrium nutzbar gemacht werden kann, während die durch diese Art der Glaubersalzfabrikation im Gesammtgebiete der Technik übrig gebliebene beziehungsweise frei gewordene Schwefelsäure in den gleichfalls zur Benutzung frei gewordenen Sulfatöfen mit demselben reinen Chlorkalium, welches zur Darstellung von schwefelsaurem Kalium dient, in einfachster sicherster Weise zu Kaliumsulfat vereinigt werden kann und hierbei nicht allein ein noch

[1]) Für die neuerlichen Angaben von Sonstadt (American Chemist 1873, 218), dass man das Kaliumnatriumdoppelsalz durch erneuten Zusatz von Chlorkalium zerlegen könne, geben die hier gesammelten Erfahrungen keinen rechten Anhaltepunkt.

immerhin werthvolles Nebenproduct, die Salzsäure, liefert, sondern auch die mit Umkrystallisiren, Verdampfen etc. nothwendig verbundenen Substanzverluste erspart werden, so liegt es auf der Hand, dass die Darstellung von schwefelsaurem Kalium auf dem Wege der Doppelzersetzung mindestens so lange kaufmännisch undurchführbar sein wird, bis der Kainit zu einem Preise von den Gruben abgegeben wird, der dem des Carnallit gleich ist. Dagegen wird in Kalusz, wo das Kainitvorkommen ein sehr mächtiges und reiches und die Verwendung des Materials für landwirthschaftliche Zwecke eine unbedeutende ist, die Darstellung von schwefelsaurem Kalium mit Erfolg durchführbar sein.

Der Verbrauch des schwefelsauren Kaliums in der Technik wird aber in demselben Maasse steigen wie seine Fabrikation und wäre schon jetzt ein höherer, wenn nicht die günstigen Sodaconjuncturen der letzten Jahre die Sodafabriken abgehalten hätten, sich neuen Fabrikationszweigen zuzuwenden. Bei der Ausdehnung und Vermehrung, welche die deutsche Sodaindustrie indess neuerdings gefunden, wird sie sich dem ihr ja am nächsten liegenden Rohstoffe für schwefelsaures Kalium und Potasche in um so ausgiebigerem Maasse zuwenden, als ihr durch erfolgte Reduction und erstrebte Aufhebung der Sodazölle auf dem Gebiete der Natriumsalze eine steigende Concurrenz von auswärts erwachsen muss. Die aus Stassfurter Chlorkalium bisher dargestellten „deutschen Potaschen" der chemischen Fabriken zu Altdamm (Andrae & Grüneberg), Pommerensdorf, Köpenick, Berlin (Kunheim & Co.), Stassfurt (Schalke), Cöln und Barmen erfreuen sich auf inländischen wie auswärtigen Märkten einer grossen Beliebtheit und werden schon wegen ihrer grösseren Reinheit den russischen und amerikanischen Potaschen bei Weitem vorgezogen. Als weiterer vortheilhafter Umstand für die vermehrte Production künstlicher Potaschen muss aber noch hervorgehoben werden, dass mit dem Steigen der Holzpreise die Potaschefabrikation aus Asche sich vermindert, wie denn z. B. galizische, siebenbürgische und schwedische Potaschen schon jetzt kaum noch auf den Markt kommen [1]), auf der anderen Seite wird aber der Verbrauch der Potasche in der Technik, welcher bisher mit Rücksicht auf die beschränkte Production möglichst

---

[1]) Es mag hier auch die Bemerkung am Orte sein, dass die Gewinnung von Kalisalzen aus den Melasseschlempen nach zwei Richtungen sich vermindert; zunächst hat man die Erfahrung gemacht, dass der Procentsatz an Kalisalzen in den Rückständen der Melassen (der Schlempekohle) sich bei fortgesetztem Rübenbau vermindert, während der Gehalt an Natronsalzen zunimmt und sodann hat man im Interesse einer rationellen Düngung in den letzten Jahren an vielen Orten es auch kaufmännisch vortheilhafter gefunden, die Melassenschlempe in unveränderter oder durch Eindampfen concentrirter Form den Feldern wieder zuzuführen und auf diese Weise auch deren Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure, welcher bei der Schlempekohlenbereitung ganz verloren geht, wieder zu nutzen. S. Frank: Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1874, XXIV, 189.

eingeengt war, in Folge Erschliessung einer unlimitirten Fabrikation wesentlich steigen und in vielen Zweigen der Technik wird die Potasche wieder den Platz einnehmen, aus welchem sie früher von der Soda als dem billigeren und stets in gleichmässiger Qualität zu erhaltenden Alkali verdrängt war; in anderen technischen Branchen, wie z. B. in der Glasfabrikation, wird man die bedeutenden Vortheile, welche bei Zuhilfenahme des Kalis als Sulfat oder Carbonat durch schnelleres Blankschmelzen, zumal an Farbe der Masse etc. erwachsen, ebenfalls bald erkennen.

Wie schon bemerkt, existirt in Stassfurt bisher nur eine Potaschefabrik — Stassfurter Chemische Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, Actiengesellschaft —, welche Potasche aus im Sulfatofen mittelst Schwefelsäure dargestellten Kaliumsulfat herstellt; die meisten anderen Potaschefabriken sind mit älteren Sodafabriken combinirt, welche für Bezug von Steinkohle, Schwefelkies etc. eine günstigere Lage haben, als die auch wegen ihrer hohen Feldcultur für die unvermeidlichen Salzsäureemanationen besonders ungeeignete Umgebung von Stassfurt-Leopoldshall.

Das Quantum Potasche, welches aus Stassfurter Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Verfahren dargestellt wird, dürfte 150 000 bis 200 000 Centner betragen, lässt sich also noch wesentlich erhöhen. Die für Sodagewinnung vorgeschlagenen neuen Methoden von Schlössing-Solvay, und von Grousilliers sind, soweit dem Verfasser bekannt, für Potaschedarstellung noch nicht angewendet, beziehungsweise wegen der leichteren Löslichkeit des Kaliumbicarbonats nicht anwendbar. Vergleiche auch die demnächst folgenden Aufsätze: Fabrikation der Potasche von Dr. H. Grüneberg und die Soda-Industrie von Prof. H. Landolt.

D. Glaubersalz.

Die Verwendung des schwefelsauren Magnesiums und des Chlornatriums der Löserückstände zu der seit lange auf vielen Salinen, wie auch von Balard für Seesalzmutterlaugen und gelösten Pfannenstein ausgeführten Glaubersalzgewinnung, hatte bei ihrer Einführung in die Stassfurter Industrie erst die sehr bedeutenden technischen Schwierigkeiten zu beseitigen, welche sich einer geregelten und raschen Darstellung und Verarbeitung grösserer Laugenmassen in der kurzen kalten Winterzeit entgegenstellten. Der anscheinend nahe liegenden Benutzung von Eismaschinen, um mit deren Hilfe die Fabrikation unabhängig von der Aussentemperatur im ganzen Jahre zu betreiben, stellte sich der ziemlich bedeutende Aufwand, welchen

Anschaffung und Betrieb solcher Maschinen bisher erfordern, als Hinderniss entgegen [1]) und die ebenfalls sehr einnehmende Idee, von den Rückständen sofort nach dem Herauslösen des Kalisalzes eine zur Glaubersalzgewinnung geeignete Lauge zu erzeugen und diese in grossen wasserdicht ausgemauerten Bassins anzusammeln und sie, nachdem sie völlig geklärt, gleichmässig gemischt und vorgekühlt war, bei eintretender Kälte rasch und in grossen Mengen ausfrieren zu lassen, stiess auf unerwartete Schwierigkeiten, da das mit Cement ausgeführte Mauerwerk der grossen Bassins (dieselben waren 33 m lang, 33 m breit und 3 m tief) der Einwirkung der Laugen wie dem Drucke des Grundwassers nicht genügend widerstand und grosse Verluste durch Versickern etc. verursachte. Nach diesen namentlich von Ziervogel & Tuchen gesammelten Erfahrungen ist man überall darauf zurückgekommen, die Darstellung der Glaubersalzlösungen nur im Winter und so lange zu betreiben, als eine entsprechend niedrige Temperatur herrscht und die während der anderen Monate auf die Halde gestürzten Löserückstände zusammen mit den im Winter fallenden, in grossen mit mechanischen Rührwerken versehenen Apparaten durch einströmenden Dampf rasch zu lösen und nachdem sie durch Absetzen geklärt, auf entsprechend grossen hölzernen Kühlschiffen ausfrieren zu lassen.

Auf der Fabrik von Fr. Müller ist eine andere, in der ersten Einrichtung einfachere Lösemethode in Anwendung; es werden dabei die Rückstände nur in grosse Bottiche mit falschen Böden geworfen und durch überfliessendes erwärmtes Wasser gelöst. Dies Verfahren giebt eine weniger vollkommene Ausnutzung derselben und ist ausserdem nur für solche Salzgemische anwendbar, in denen durch längere Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit der Kieserit bereits verwittert ist [2]). Als eine eigenthümliche Erscheinung mag hier noch erwähnt

---

[1]) Obgleich die Umsetzung von schwefelsaurem Magnesium und Chlornatrium ohne bedeutende thermisch-chemische Action zu verlaufen scheint, so tritt doch beim Auskrystallisiren des Glaubersalzes aus deren gemischten Lösungen eine bedeutende Wärmeentwickelung ein. Versuche und Berechnungen, die vom Schreiber dieses angestellt und sowohl auf die Wärmeentwickelung beim Auskrystallisiren übersättigter Glaubersalzlösungen, als auf die Abkühlung beim Lösen von Glaubersalz sich stützten, ergaben das Freiwerden von circa 59 Calorien bei der Ausscheidung des Glaubersalzes, ein Facit, welches auch erklärlich erscheint, wenn man die bedeutende Menge Krystallwasser ($10\,H_2O$ = 55 p. C.), welche mit dem schwefelsauren Natrium erstarrt, berücksichtigt. Neben der Abkühlung der gesammten Lösungen haben also die Eismaschinen auch die zur Neutralisation des so frei werdenden Plus von Wärme erforderlichen Minuscalorien zu liefern.

[2]) Löserückstände, welche mehrere Winter im Freien gelagert haben, enthalten oft grosse Massen fertig gebildeten Glaubersalzes, so dass aus deren Lösung scheinbar auch ohne starke Abkühlung Glaubersalz auskrystallisirt; so enthielt z. B. ein von 1861 bis 1864 gelagerter Löserückstand auf der Kalifabrik von A. Frank in Stassfurt:

werden, dass, obgleich bei der Bildung des schwefelsauren Natriums durch Doppelzersetzung die äquivalenten Massen von Chlormagnesium entstehen, ein geringer Gehalt an freiem Chlormagnesium die Krystallisation ganz bedeutend beeinträchtigt und vermindert und dass man deshalb namentlich die zur Verwendung kommenden frischen Löserückstände durch vorheriges Abspülen mit Wasser möglichst von anhängendem Chlormagnesium resp. Carnallitlösung befreit. Ebenso hat sich auch in Stassfurt die ältere Angabe bestätigt, dass ein Ueberschuss von Kochsalz in der Lösung die Ausscheidung des Glaubersalzes wesentlich fördert, und sortirt man deshalb die Rückstände möglichst derart, dass in deren Lösung auf 1 Mol. Bittersalz 2 Mol. Kochsalz kommen. Das aus den Rohlaugen gewonnene rohe Glaubersalz [1]) ist mit Kochsalz und Chlormagnesium verunreinigt und in dieser Form für die wenigsten Zwecke brauchbar, dasselbe wird daher entweder durch nochmaliges Auflösen zu krystallisirtem „raffinirtem“ Glaubersalz oder durch Verdampfen resp. Auskochen zu wasserfreiem Glaubersalz — Sulfat — umgearbeitet und wird in beiden Formen von den Consumenten vielfach dem durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure dargestellten Sulfat vorgezogen, da es bei richtiger Darstellung die namentlich für Glasfabrikanten werthvolle Eigenschaft besitzt, kein Eisen und keine freien Säuren zu enthalten [2]). Das in grossen Krystallen (Sodaform) gewonnene Glaubersalz findet leider als Verfälschungsmittel für krystallisirte Soda im Kleinhandel ausgedehnte Anwendung, dagegen hat die

---

Magnesiumsulfat	14·49
Natriumsulfat	13·96
Calciumsulfat	2·26
Natriumchlorid	27·09
Kaliumchlorid	1·60
Unlösliches	10·48
Wasser	30·12

[1]) Rohes Glaubersalz enthielt im Durchschnitt nach mehreren im Laboratorium der Ver. Chem. Fabriken zu Leopoldshall ausgeführten Analysen:

Natriumsulfat	40·22
Natriumchlorid	1·23
Magnesiumsulfat als Kieserit	0·47
Magnesiumchlorid	0·92
Calciumsulfat	1·12
Rückstand (unlöslich)	1·40
Wasser	54·64
	100·00

[2]) Nach Analysen im obigen Laboratorium enthielt:

Calcin. Glaubersalz:	Prima	Secunda
Natriumsulfat	97	94
Calciumsulfat	1·1	1·1
Natriumchlorid	1·6	2·5
Unlösliches	0·3	2·2
Eisenoxyd	0·04	0·07.

Darstellung von Glaubersalz in Bittersalzform jetzt fast ganz aufgehört, da der Preis von Bittersalz und Glaubersalz jetzt nahezu gleich steht.

Die bedeutendsten Anlagen für Glaubersalzgewinnung und Verarbeitung sind die der Vereinigten Actiengesellschaft Leopoldshall, welche nach den bei Ziervogel & Tuchen gesammelten Erfahrungen von L. W. Ziervogel projectirt, später noch vom Verfasser in Gemeinschaft mit Dr. Georg Borsche erweitert und verbessert worden sind, so dass in denselben im Winter 1872/73 circa 75 000 Ctr., im Winter 1873/74 circa 150 000 Ctr., im Winter 1874/75 endlich 250 000 Ctr. rohes Glaubersalz gewonnen und weiter verarbeitet wurden. Die Kühlapparate haben jetzt 12 000 qm Oberfläche und liefern bei günstigen Nächten bis zu 3000 Ctr. rohes krystallisirtes Glaubersalz in 24 Stunden. Die Weiterverarbeitung des gewonnenen rohen Glaubersalzes zu Soda findet bisher in Stassfurt noch nicht statt, dürfte aber mit der Zeit auch in Angriff genommen werden müssen, da namentlich der Markt für krystallisirtes Glaubersalz ein sehr beschränkter ist und überdies bei der Unsicherheit der von äusseren Verhältnissen völlig abhängigen Production vorherige Abschlüsse mit den Consumenten von calcinirtem Sulfat — Glashütten etc. — immer nur in beschränktem Umfange möglich sind. Bei einer regelmässigen Verarbeitung der Löserückstände sämmtlicher Kalifabriken in Stassfurt - Leopoldshall dürfte bei jetziger Rohsalzförderung ein mittlerer Ertrag von 700 000 Ctr. rohem krystallisirtem Glaubersalz resultiren (= 230 000 bis 240 000 Ctr. calcinirter), da es aber vielen Fabriken an genügenden Räumen zum Aufstürzen der Rückstände etc. fehlt und die erforderlichen Anlagen auch kostspielig sind, so werden diese die Kieseritwäsche stets der mühsameren Glaubersalzfabrikation vorziehen.

Verwerthung der letzten Laugen.

Die bei der Verarbeitung des Carnallitsalzes wie der Kainite und auch bei der Glaubersalzgewinnung fallenden letzten Laugen, welche als wesentlichsten Bestandtheil Chlormagnesium enthalten und ein Jahresquantum von 2 bis 3 Millionen Centner (100 000 bis 150 000 Tonnen) trockenes Chlormagnesium repräsentiren, haben bisher noch nicht die Beachtung in der Technik gefunden, welche dieser Verbindung wegen ihrer mannichfachen schätzenswerthen Eigenschaften gebührt und die hier kurz erwähnt werden mögen, um zu deren weiterer Ausnutzung anzuregen. Die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des Chlormagnesiums sind: Grosse Hygroskopicität, leichte Löslichkeit und grosses Volumgewicht der Lösungen, die chemischen: leichte Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Salzes in der Hitze in Salzsäure und Magnesia und Zerlegung desselben durch alle Alkalien und alkalischen Erden.

Bisherige Verwendung der letzten Laugen. Wie schon erwähnt enthalten die Abraumsalze einen kleinen Bruchtheil Brom, welches sich in den letzten Laugen anhäuft und daraus von dem Verfasser fabrikmässig gewonnen wird [1]); ebenso hat der Bromgehalt der letzten Laugen dem Verfasser Anlass gegeben, aus diesen und aus den ausgekochten Salzen Mischungen herzustellen, welche den verschiedenen für medicinische Zwecke benutzten Bade- und Mutterlaugensalzen (Kreuznacher, Rehmer, Wittekinder, Kösener, Gottschalkowitzer etc.) nach Beschaffenheit, Zusammensetzung und medicinischer Wirkung völlig entsprechen und da sie bedeutend billiger sind, als die „natürlichen" Badesalze, auch die Verwendung für weniger Bemittelte, sowie für grosse Badeanstalten, Lazarethe etc. ermöglichen. Nach demselben Princip hat der Verfasser künstliches Seewasser der verschiedenen Meere (Ostsee, Nordsee, Atlantischer Ocean etc.) für Bäder und Aquarien hergestellt, für dessen richtige Zusammensetzung der Beweis damit geliefert wurde, dass die Fische der betreffenden Gewässer darin fortlebten und gediehen. Bei dem zunehmenden Seefischhandel nach dem Inlande wird es mit Hilfe solcher Seesalzgemische aber auch möglich sein, im Binnenlande mit geringen Kosten grössere Seewasserbassins herzustellen und darin die Fische für den Verkauf lebendig zu erhalten.

Als weitere und zur Zeit bedeutendste Verwendung der Stassfurter Endlaugen muss die von Joseph Townsend, Port Dundas Glasgow, erfolgte Einführung des Chlormagnesium für die Webwaarenfabrikation an erster Stelle erwähnt werden. Es ist bekannt, dass Ketten- und Schussfäden bei der Weberei schon seit langer Zeit mit gewissen Schlichtmaterialien (Stärke-, Isländisch- oder Caragheenmooskleister) getränkt wurden, damit die Fäden fester wurden und namentlich auf den Dampfwebstühlen nicht so leicht abrissen (brachen), da indessen diese Materialien leicht schimmelten und trockneten, so mussten sie mit verschiedenen nicht immer unschädlichen antiseptischen Mitteln versetzt werden; noch schlimmer aber für die Gesundheit der dabei beschäftigten Arbeiter war es, dass man die Webstühle, um das Trocknen der Schlichte zu verhindern, in Räumen aufstellte, die entweder an sich feucht waren (Keller etc.) oder in denen durch Einleiten von Wasserdampf künstlich eine feuchte Atmosphäre geschaffen wurde.

Die Einführung des Chlormagnesium als Zusatz zu den Schlichten, welche man Townsend verdankt, hat diese Uebelstände nicht nur beseitigt, indem das Präparat die Schlichten vor Zersetzung schützt und durch seine Hygroskopicität den Faden ohne künstliche Anfeuchtung geschmeidig erhält, sondern die Luft in den Arbeitsräumen ist noch wesentlich dadurch verbessert, weil das Chlormagnesium das mit den Ausdünstungen der Arbeiter exhalirte Ammoniak absorbirt. In

[1]) Vergl. den Aufsatz über Brom S. 127 dieses Berichtes.

England, wo Townsend unter dem Schutze eines Patentes für Ausbreitung seiner Erfindung thätig sein konnte, hat dieselbe ausgedehnte Anwendung gefunden, in Deutschland ist Mangels eines Patentschutzes wegen bisher Niemand in der Lage gewesen, die hiermit, wie mit der ersten Einführung jeder Neuerung verbundenen Opfer zu riskiren.

Das Chlormagnesium wird für diesen Zweck in krystallisirter Form ($MgCl + 6\ H_2O$) durch einfaches Eindampfen der Endlaugen auf 39° B. (1·375 Vol-Gew.) und Einfüllen der heissflüssigen Masse in Buchenholzfässer oder Petrolbarrels fertig gemacht und werden davon jetzt 6000 bis 8000 Tonnen jährlich nach England versendet, die dort mit 7 bis 9 Pf. St. pr. Tonne incl. Patentnutzungsrecht verkauft werden, während der Preis in Stassfurt für gute derartige Waare kaum 3 Pf.St. pr. Tonne (circa 3 Rmk. pr. Ctr.) ist.

Eine andere Verwendung der hygroskopischen Eigenschaften des Chlormagnesiums ist mit dessen Zusatz zu dem für die Strassenbesprengung benutzten Wasser versucht worden, wobei man auch als Nebenvortheil die Bindung des im Strassenkoth befindlichen freien Ammoniaks in Aussicht nahm. Obgleich nun das angestrebte Ziel erreicht wurde, so bot doch der Transport der erforderlichen grossen Massen bisher unüberwindliche Schwierigkeiten, und man hat es an den betreffenden Versuchsstätten billiger gefunden, durch Anwendung grösserer Massen Sprengwasser annähernd dasselbe Resultat zu erzielen.

Im Anschluss hieran mag auch gleich die Verwendung des Chlormagnesium als Desinfectionsmittel in der sogenannten Süvern'schen Masse und in ähnlichen Combinationen (Kalk, Theer, Chlormagnesium) erwähnt werden, die indess, wenn auch bei kurzen Wasserläufen und sorgfältiger Anwendung nicht ganz ohne Nutzen, den davon anfänglich gehegten grossen Erwartungen nicht entfernt entsprach und entsprechen konnte.

Sorel'scher Cement. Für die bekannte Erfindung Sorel's, aus geglühter Magnesia und Chlormagnesium event. unter Zusatz weiterer Farbe- oder Füllstoffe künstliche marmorartige Steine herzustellen, findet das Stassfurter Chlormagnesium einige Verwendung, doch ist dieser Magnesiacement leider noch nicht genügend gewürdigt, obwohl Sorel das Verfahren in letzter Zeit noch wesentlich verbesserte und unter anderen auch in Wien ausgestellte Schleifsteine — mit Zusatz von Schmirgelpulver — producirte, welche von Metallarbeitern sehr gerühmt wurden. Ob sich Sorel's Angabe, dass sein Magnesiacement auch dem Seewasser widerstehe, bestätigt, konnte vom Verfasser leider nicht in Erfahrung gebracht werden, gegen warmes süsses Wasser ist der Cement nicht dauernd widerstandsfähig. (Vergl. auch w. u. den Aufsatz über Cement.)

Eine andere Verwendung des Chlormagnesium, welche vielleicht eine Zukunft hat, ist die als Klärungs- und Neutralisationsmittel bei der Verarbeitung des Zuckerrübensaftes. Nachdem Scheibler durch

seine epochemachenden Arbeiten in Gemeinschaft mit Marschall und Felz festgestellt hatte[1]), dass es hauptsächlich nur die selbst nicht krystallisirenden organischen und kohlensauren Verbindungen der Alkalien sowie die Aetzalkalien sind, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern und dadurch zu Melassebildnern werden, während die selbst leicht krystallisirenden Alkalisalze, namentlich Chloride und Sulfate, nicht nur keine Melassebildner sind, sondern sogar theilweise als Verhinderer der Melassebildung wirken, hat man der Neutralisation der Alkalien volle Aufmerksamkeit gewidmet und neben der directen Verwendung von Säuren — Phosphorsäure, Schwefelsäure, schwefliger Säure etc. — namentlich solche Salze herangezogen, welche, sich mit den schädlichen alkalischen Salzen leicht umsetzend, diese neutralisiren. Von Morgenstern wurde hierzu das Magnesiumsulfat vorgeschlagen, da aber ein nicht immer zu vermeidender Ueberschuss derselben zur Bildung des in den Zuckersäften sehr störenden Gypses Anlass giebt, so sah man von diesem Präparat bald wieder ab und benutzte nach Wandels und des Verfassers Vorschlag eine Lösung von Chlormagnesium gewissermaassen als neutrale Säure, da ein Ueberschuss davon nichts schaden konnte, während die bei der Zerlegung des Chlormagnesiums durch die Aetzalkalien sich abscheidende Magnesia zugleich als Klärmittel diente und grosse Mengen organischer Verunreinigungen des Saftes, ähnlich wie dies schon bei der sogenannten Saturation geschieht, mit niederreisst. Nach Scheibler's neuesten noch nicht abgeschlossenen Arbeiten scheint es als ob die Anwendung der Magnesia selbst neben den freien Säuren belangreiche Vortheile böte.

Darstellung von Chlorbarium. Bei der Darstellung von Chlorbarium ist das Chlormagnesium mit Erfolg an Stelle von Chlorcalcium oder Chlormangan verwendet, indem man die Beschickung aus einem Gemisch von Schwerspath, Kalk, Chlormagnesium und Kohle zusammensetzte und damit ein für viele Zwecke namentlich für das de Haen'sche Kesselspeisewasserreinigungsverfahren sehr brauchbares Chlorbarium erhielt, welches nach entsprechender Reinigung auch für Herstellung von *Blanc fixe* (mittelst schwefelsaurem Magnesium) brauchbar sein dürfte. (Vergl. auch weiter unten den Aufsatz über Barium.)

Salzsäuredarstellung. Die schon von Balard vorgeschlagene Benutzung der leichten Zersetzbarkeit des Chlormagnesium beim Erhitzen zur Gewinnung von Salzsäure hat sich bisher in der Praxis noch keinen Platz erobert, da die hierbei resultirende Salzsäure sehr dünn, die vollständige Zersetzung schwierig und langsam, der Process daher, Angesichts des billigen Preises der Salzsäure aus anderen Quellen,

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie in Deutschland: Marschall 1870, 339 und 619; derselbe 1871, 97; Felz 1870, 357.

nicht lohnend ist. Aus demselben Grunde ist die Anwendung des Chlormagnesiums zum Extrahiren des Kupfers aus den Sanderzen und selbst die leichter ausführbare Darstellung von reinem Chlor durch Erhitzen eines Gemisches von Braunstein und Chlormagnesium bisher noch nicht im Grossbetriebe eingeführt. Auch Weldon's Vorschlag, bei der Revivication des Braunstein das Chlormagnesium [1]) zu verwenden, hat noch keine Nachfolge gefunden, und ebenso wenig sind bisher die für hüttenmännische Zwecke — chlorirendes Rösten — so werthvollen Eigenschaften in grösserem Maassstabe benutzt. Trotz alledem ist mit Bestimmtheit zu hoffen, dass diese für viele Zwecke so brauchbare und in Stassfurt so massenhaft als beinahe werthloses Nebenproduct fallende Verbindung mit der Zeit eine grössere Rolle in der Technik spielen wird.

[1]) Vergl. den Aufsatz über Chlor etc. S. 119 dieses Berichtes.

Vorkommen und Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz[1]).

Von Dr. A. Frank
in Stassfurt.

Der grosse Aufschwung, welchen das Stassfurter Salzwerk durch die Kaliindustrie genommen hatte, konnte nicht verfehlen, auch in anderen Steinsalzlagern eifrige Forschungen nach Kalisalzablagerungen hervorzurufen. Nachdem diese Versuchsarbeiten in Wielizka den bekannten — wenn auch in seinen üblen Folgen durch die damaligen Zeitungsberichte übertrieben geschilderten — Wassereinbruch in das dortige Steinsalzlager herbeigeführt hatten, ohne die gesuchten Kalisalze zu erschliessen, wandte man sich den ausgedehnten Steinsalzlagern in den Ostkarpathen zu. In einem der dortigen zahlreichen, aber noch sehr primitiv — durch Laugwerksbetrieb — ausgebeuteten Salzwerke, dem zu Kalusz, war bereits in den funfziger Jahren von Professor H. Rose in Berlin das Vorkommen von reinem Chlorkalium — Sylvin — constatirt, auch eine hierauf bezügliche Notiz veröffentlicht worden. Eine Wiederaufnahme der so gegebenen Andeutungen, verbunden mit Nachforschungen über die eigenthümlich bittere Beschaffenheit des aus den Kaluszer Laugwerken gewonnenen Kochsalzes, welches sich bei der Analyse stark kalihaltig zeigte, führten dann Hrn. B. Margulies und Professor Tschermak in Wien in den Jahren 1868 und 1869 zur Auffindung bauwürdiger

[1]) Ueber das Kaluszer Kalivorkommen finden sich Veröffentlichungen: Tschermak: Wochenschrift des Niederösterreichischen Gewerbevereins 1866, Nro. 1, 11; Tschermak, pr. Chem., CIII, 250; Foetterle, Berg- und hüttenmännische Zeitung 1868, 226, 259; v. Kripp, Ibid. 1868, 377, 385, 411, 417; E. Windakiewicz, Berggeist 1869, Nro. 3 u. 102; v. Hingenau: Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt 1869; v. Hauer, Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt 1870, Nro. 1; Foetterle, Ibid. 1871, Nro. 4; sowie endlich das als Manuscript gedruckte Gutachten: Ueber die Kalisalzlagerstätte zu Kalusz, von v. Carnall, B. v. Cotta und E. Windakiewicz, Wien 1873.

Lager von Sylvin, denen bald auch die Auffindung bedeutender, die Stassfurter resp. Leopoldshaller an Mächtigkeit weit übertreffender Kainitablagerungen folgten. Dagegen fehlte in Kalusz das Vorkommen von Carnallit und Kieserit nahezu vollständig und scheint dies wie das ganze Vorkommen des Sylvins als linsenartige Einlagerung im Haselgebirge — mit Thon vermischtem Steinsalz — mit Sicherheit darauf zu deuten, dass die Vorkommen von Kainit und Sylvin secundäre Bildungen aus einem früheren, dem Stassfurter gleichen Mutterlaugensalzlager sind, welche aber durch spätere Hebungen und Zuflüsse von süssem Wasser, wenigstens in ihren oberen Lagen, nochmals umgesetzt wurden — ein Process, der auch in dem Stassfurter Salzlager an einzelnen Stellen direct nachweisbar ist [1]). Da sich in den später aufgeschlossenen beziehungsweise noch im Aufschluss begriffenen, tieferen Lagen der Kaluszer Werke sehr schöne reichhaltige Adern von Carnallit finden, so ist nach dem Urtheil der Geologen bei weiterem Vordringen in die tieferen Schichten die Auffindung eines dem Stassfurter Vorkommen entsprechenden Carnallitlagers mit grosser Wahrscheinlichkeit auch dort zu erwarten, um so mehr, als das Einfallen, welches in den oberen Teufen bis zu 60° beträgt, sich nach unten regelmässig verflacht und in den bisher aufgeschlossenen tiefsten Horizonten sich schon auf 30° vermindert, obwohl dieselben die Tiefe der Stassfurter Abbausohlen noch lange nicht erreichen, da der Bergbau im preussischen Salzwerk in einer Teufe von 333 m bei einem durchschnittlichen Einfallen der Schichten von 30°, im Leopoldshaller von 219 m bei einem Fallwinkel von 44° umgeht, während der tiefste bisher erzielte Aufschluss in Kalusz nur circa 115 m unter der Hängebank des Schachtes liegt. Die Thatsache, dass auch im Stassfurter Becken Kainit und Sylvin fast nur in dem höher gelegenen Leopoldshaller Werke vorkommen, bildet eine weitere Stütze dieser Hypothese.

Vorkommen und Verarbeitung der Sylvinsalze. Wie schon angeführt, findet sich der Sylvin in einzelnen linsenförmigen Lagern, die aber untereinander durch schwächere Bänder verbunden sind und ein regelmässiges Streichen zeigen, im Haselgebirge (Salzthon) eingeschlossen; die Mächtigkeit dieser Sylvinablagerungen beträgt im Maximum 33 m, im Minimum 4 m und kann im Durchschnitt mit 8 m angenommen werden. Im mittleren Theile der Linsen finden sich starke, zuweilen 0·6 bis 0·9 m dicke Lagen von fast chemisch reinem Chlorkalium, welches, wenn allein gefördert, ohne alle weitere Umarbeitung für die meisten chemischen Zwecke brauchbar sein würde, nach dem Hangenden und Liegenden zu verarmen die Lagen indess durch Vermischung mit Salzthon immer mehr, um schliesslich ganz in diesen

[1]) Frank, Ber. Chem. Ges. 1868 I., 124.

überzugehen. Da indess Magnesiumsalze in dieser Sylvinablagerung fast ganz fehlen, so ist der chemische Process der Chlorkaliumgewinnung aus diesem Material ein ungleich einfacherer als in Stassfurt, indem man die Salze nur mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorkalium und Chlornatrium erhitzt. Da nun das Chlorkalium bei höherer Temperatur im Wasser bedeutend löslicher ist, als bei niederer, während die Lösefähigkeit des Chlornatriums bei verschiedenen Temperaturen nicht wesentlich variirt, so nimmt die Lauge beim Erhitzen mit den von löslichen Theilen nur Chlorkalium und Chlornatrium enthaltenden Rohsalzen nur das erstere auf, und wird, nachdem sie sich dem Temperaturgrade entsprechend mit Chlorkalium gesättigt hat, in Krystallisirbassins gelassen, in welchen sie beim Abkühlen das mehr gelöste Chlorkalium auskrystallisiren lässt, um dann wieder, mit neuen Mengen Rohsalz erhitzt, denselben Process zu durchlaufen. Es fallen also bei dem Betriebe in Kalusz die so schwierigen Verdampfoperationen der Stassfurter Fabrikation mit ihren weitere Raffinationsarbeiten erfordernden Zwischenproducten ganz fort und es wird sofort ein sehr reines, kräftig krystallisirtes und vollkommen magnesiumfreies Chlorkalium erzielt. — Würden die Kaluszer Sylvinrohsalze nur aus einem Gemische von Chlorkalium und Chlornatrium bestehen, so müsste der beschriebene Process in sehr glatter Weise und fast ohne Verlust vor sich gehen. dieselben enthalten aber neben den löslichen Bestandtheilen noch einen bedeutenden Procentsatz unlöslichen Thon und Gyps, wodurch der Process complicirt und der Fabrikations- beziehungsweise Laugenverlust erhöht wird. Nach dem jetzt dort üblichen Verfahren werden die gewonnenen Sylvinerze so gattirt, dass sie durchschnittlich 22 bis 24 p. C. Chlorkalium enthalten, der Chlornatriumgehalt beträgt dann durchschnittlich 30 bis 32 p. C., und der Rest besteht aus Salzthon und Gyps. Die so geklaubten Erze werden möglichst gleichmässig etwa zu Bohnengrösse durch Quetschwerke und Siebe zerkleinert und dann in grosse als Extractionsgefässe dienende Pfannen, die mit falschem Boden versehen sind, gefüllt. Auf die so vorgerichtete Masse lässt man die von der früheren Krystallisation herrührende Lauge laufen, welche zuvor entweder in einer Pfanne mit directem Feuer oder durch eine Dampfschlange erhitzt war. Gewöhnlich sind vier Extractions- und vier Laugenwärmgefässe in ähnlicher Weise combinirt, wie dies bei der englischen Sodaextraction üblich ist, so dass die zum Ersatz des durch die Lösung des Chlorkaliums und durch äussere Abkühlung entstandenen Wärmeverlustes nach jedem Passiren eines Extractionsgefässes neu angeheizte Lauge zuletzt über das mit frischem Salz beschickte Extractionsgefäss und von dort in die Krystallisirbassins geht. Um den Laugenverlust zu ersetzen, erhält die Pfanne, welche völlig ausgezogen ist, zuletzt siedende Chlornatriumlösung und nachdem diese die noch in der Masse vorhandene Chlorkalium-Chlornatriumlösung verdrängt

hat, wird das betreffende Extractionsgefäss zur Entleerung ausgeschaltet und ein inzwischen mit frischem Material beschicktes vorn an die Batterie gehängt. Die in die Krystallisirgefässe ablaufende Lauge zeigt einen durchschnittlichen Gehalt von 15 p. C. Chlorkalium und 17·4 p. C. Chlornatrium und enthält nach dem Auskrystallisiren bei Sommertemperatur 11·5 p. C. Chlorkalium und 20·6 p. C. Chlornatrium und bei Winterkälte 7·2 p. C. Chlorkalium und 22·7 p. C. Chlornatrium. Bei einer Beschickung mit Rohsylvin von 22 bis 24 p. C. Chlorkalium Gehalt verbleibt im Rückstand meist noch 20 bis 25 p. C. des darin enthalten gewesenen Chlorkaliums sowie nahezu der ganze Chlornatriumgehalt; um dieses sowie auch das in den ärmeren Sylvinerzen von nur 10 bis 12 p. C. Chlorkalium enthaltene Kaliumsalz zu gewinnen, werden die Löserückstände in den Extractionsgefässen selbst, die ärmeren Rückstände in grossen Holzkästen mit süssem Wasser methodisch extrahirt. Bei dieser Operation wird sowohl Chlorkalium als Chlornatrium zum grössten Theil gelöst und es bleibt nur ein wenig salzhaltiger Thon und Gypsschlamm zurück. Die erhaltene klare und durch event. Passiren durch mehrere Lösegefässe mit beiden Salzen völlig gesättigte Soole, welche einen durchschnittlichen Gehalt von 6·3 p. C. Chlorkalium und 22·5 p. C. Chlornatrium zeigt, wird nun in einer gewöhnlichen Salinenpfanne wie einfache Salzsoole so lange eingekocht, als sich reines Kochsalz ausscheidet und dieses wird in über der Siedepfanne stehenden Bühnen zur Entfernung der anhängenden chlorkaliumhaltenden Lauge mit reiner siedender Kochsalzlösung übergossen — gedeckt —. Das Auskochen von Chlornatrium und gleichzeitige Concentriren der Chlorkaliumlauge wird fortgesetzt, bis unter beständigem Zuspeisen neuer Mischsoole die Pfanne eine heisse Lösung von 15 bis 16 p. C. Chlorkalium und 16 bis 17 p. C. Chlornatrium enthält, dann wird das Feuer gelöscht und der Inhalt der Pfanne schnell in Krystallisirbassins abgelassen, in welchen das Chlorkalium auskrystallisirt. Die Pfanne wird sofort nach dem Entleeren wieder mit neuer vorgewärmter Mischlauge gefüllt und der Process geht so regelmässig fort. Da die Mischlauge mit beiden Salzen gesättigt ist und das Chlorkalium in Lösung bleibt, so fällt gerade soviel Kochsalz aus, als Wasser verdampft, resp. als aus einer gesättigten reinen Kochsalzlösung beim Verdampfen ausfallen würde und der Mehrverbrauch an Brennstoff gegen den gewöhnlichen Salzsiedeprocess wird nur veranlasst durch das bei jedesmaligem Ablassen der Pfanne nöthige Abkühlen und Wiederanfeuern derselben nach erfolgter Füllung. Immerhin ist aber diese Methode für die Kaluszer Verhältnisse und bei dem hohen Preise des Kochsalzes in den benachbarten russischen Provinzen von praktischem Werthe, da sie eine nahezu vollständige Zugutemachung aller Sylvinerze und somit auch einen leichteren Abbau und eine sorgfältigere Scheidung der Erze ermöglicht. Das Chlorkalium wird von Kalusz schon wegen der hohen Fracht, die darauf bis zu den

Consumtionsplätzen, Wien, Stettin etc., lastet, nur in hochgrädiger Waare — 95 bis 97 p. C. — in den Handel gebracht und kann wegen seiner grossen Reinheit und schönen, kräftigen Krystallisation als Primaqualität bezeichnet werden.

Gewinnung und Verarbeitung des Kainits. Wie schon oben angeführt, übertrifft das Kainitvorkommen in Kalusz bezüglich seiner Mächtigkeit und der dadurch erleichterten Gewinnung das von Stassfurt-Leopoldshall ganz bedeutend. Bei einer absoluten Mächtigkeit des Kaluszer Kainitlagers von 6 bis 7 Lachter (12 bis 14 m) ist dasselbe im zweiten und dritten Horizont der Grube, also auf 60 m flacher Pfeilerhöhe durch zwei streichende Strecken auf mehr als 200 m aufgeschlossen und ist eine Fortsetzung des Lagers auch in grössere Tiefe ebenso wie im Streichen sicher anzunehmen. Schon die bisher aufgeschlossenen Mengen repräsentiren aber ein sofort gewinnbares Quantum von 2 bis $2^1/_2$ Millionen Centner. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Kainits soll sein:

	im II. Horizont	im III. Horizont
Schwefelsaures Kalium . . .	20·3	19·6
„ Magnesium . .	14·2	14·2
Chlormagnesium	11·1	11·1
Chlornatrium	27·2	27·5
Schwefelsaures Calcium . . .	2·8	0·5
Unlösliches (Thon, Sand) . .	9·2	9·8
Wasser	Rest	Rest
	100·00	100·00

Hiernach bietet sich der Kaluszer Kainit sowohl zur Darstellung von schwefelsaurem Kaliummagnesium und reinem schwefelsaurem Kalium, als auch zur Gewinnung von Chlorkalium und Glaubersalz, event. zu einer combinirten Fabrikation, in welcher zunächst ein Theil des Kalis als schwefelsaures Kaliummagnesium, der Rest als Chlorkalium gewonnen werden kann, während die bei letzterer Fabrikation ausgekochten Salzgemische von Kochsalz und schwefelsaurem Magnesium ein brauchbares Material für ausgedehnte Glaubersalzgewinnung bieten würden, da die harten und langen galizischen Winter der Darstellung von Glaubersalz weit mehr Chancen bieten, als das verhältnissmässig milde Klima von Stassfurt. Soviel indess bekannt, ist die Kainitverarbeitung in Kalusz bisher noch nicht durchgeführt [1]) und werden bisher nur kleine Quantitäten Kainit zu Düngesalzen verwendet. Bei weiterer Entwickelung des

[1]) Neuerdings sind von Dr. G. Borsche in Leopoldshall Versuche über diese, bei Herabsetzung des Kainitpreises auch für Stassfurt wichtige Frage angestellt worden, welche die Aufgabe befriedigend zu lösen scheinen.

Werkes dürfte aber dem Kainit die grösste Beachtung zu schenken sein, da das daraus zu gewinnende schwefelsaure Kalium wegen seines höheren Handelswerthes die bedeutenden Frachtspesen leichter trägt und also im Verhältniss zu Stassfurt auch concurrenzfähiger ist, während für einen nicht unbedeutenden Theil des als Nebenproduct producirten Glaubersalzes die österreichische und russische Glasindustrie und bei weiterer Verarbeitung des Glaubersalzes auf Soda das ganze jetzt durch Eisenbahnen erschlossene östliche Hinterland, Moldau, Walachei und Russland einen günstigen Markt bieten.

Das Haupthinderniss für die Entwickelung der Kaluszer Werke scheint in der schwierigen Beschaffung tüchtiger und intelligenter Arbeitskräfte zu liegen, da die eingeborene Bevölkerung von sehr geringer Leistungsfähigkeit ist und für Bergbau wie Fabrikbetrieb erst vollständig angelernt und erzogen werden muss. Ausserdem sind die jetzigen Grubenbaue für eine grössere — der Stassfurter ebenbürtige — Förderung nicht mit ausreichenden Schächten, Ventilations- und Förderanlagen versehen und bieten auch in Folge des früheren für die Kochsalzgewinnung geführten Laugwerkbetriebes mannichfache Schwierigkeiten, die erst mit dem Niederbringen eines neuen Schachtes und der Aufschliessung neuer unverritzter Theile des Lagers völlig gehoben werden können. Immerhin sind die jetzigen Anlagen bei entsprechender Leitung des Bergbaues für eine tägliche Gewinnung von 4000 Ctr. Rohzalz schon ausreichend, welches Quantum auch in den vorhandenen mit besten in Stassfurt erprobten Apparaten reichlich ausgerüsteten Fabrikanlagen bequem verarbeitet werden kann. — Für Industrie, Handel und Landwirthschaft in Oesterreich und namentlich für deren Entwickelung in Galizien selbst sowie für die benachbarten russischen Gebietstheile, als Hauptsitze der russischen Rübenzuckerindustrie, sind die Kaluszer Werke von grösster Bedeutung und ist denselben deshalb um so mehr Glück und Gedeihen zu wünschen.

Kalidüngmittel.

Von Dr. A. Frank
in Stassfurt.

Schon im Vorhergehenden wurde erwähnt, dass bei der Verarbeitung der Kalisalze einzelne Zwischensproducte fallen, die sich nach ihrer Form und Zusammensetzung zur Verwendung als Düngmittel, oder wie die Amerikaner es allgemeiner und richtiger bezeichnen, als *Fertilizer*, d. h. die Fruchtbarkeit fördernde Stoffe, besonders eignen; denn der Boden bedarf zu seiner vortheilhaften Ausnutzung nicht allein der Zuführung solcher Stoffe, welche directe Pflanzenernährungsmittel resp. organische oder Aschenbestandtheile der Pflanzen bieten, sondern auch solcher, welche seine physikalische Beschaffenheit (seine Condition) verbessern und erhöhen, indem sie entweder dazu beitragen, dass die Ackerkrume mürber, leichter verwitterbar und damit also auch aufnahmefähiger für die Feuchtigkeit und widerstandsfähiger gegen rasche Verdunstung wird, oder seine Absorptionsfähigkeit für die wirklichen Pflanzennährstoffe erhöhen resp. die Vertheilung dieser Stoffe in besserer Weise, als dies durch mechanische Hilfsmittel möglich ist, auch in den tieferen Bodenschichten bewirken [1]).

Die erwähnten Zwischenproducte der Kalifabrikation boten nun ein Gemisch, welches diesen Anforderungen in vieler Beziehung entsprach und sich in Folge dessen auch rasch eine ausgedehnte Verwendung in der Landwirthschaft erwarb. Denn während diese Kalidüngsalze, abweichend von dem rohen Abraumsalz, — Carnallit und Kainit — nur geringe

[1]) Die höchste praktische Leistung der Pflüge ist wohl die in der Gegend von Magdeburg erreichte Furchentiefe von 16 Zoll (40 cm). Die darunter liegenden Bodenschichten werden nicht aufgelockert, also auch nicht mit den aufgebrachten Düngemitteln gemischt oder durch rasche Verwitterung an löslichen Mineralstoffen bereichert, obgleich gerade sie es sind, in welche die tiefwurzelnden Hackfrüchte und Futterkräuter, Zuckerrüben, Turnips, Klee, Luzerne, Esparsette, ihre Saug- und Nebenwurzeln hinabsenden, um Nahrung und Feuchtigkeit zu empfangen.

Mengen des für den Pflanzenwuchs schädlichen Chlormagnesium enthielten, lieferten sie in ihrem Gehalt an Chlorkalium resp. schwefelsaurem Kalium ein directes Pflanzenernährungsmittel, ebenso in dem schwefelsauren Magnesium ein Fixirungsmittel für freies Ammoniak, welches in Folge seiner leichten Löslichkeit den seit lange in der Praxis eingeführten Gyps sehr wesentlich übertraf, in dem Kochsalzgehalt endlich ein Agens, welches die von der oberen Ackerkrume (durch Absorption) fixirten Pflanzennährstoffe auch dem von der Cultur mit in Anspruch genommenen Untergrunde zugänglich machen und so der bei intensiver Bewirthschaftung drohenden Erschöpfung dieser Bodenschichten vorbeugen konnte. Ein besonders glücklicher und die rasche Einführung der Kalidüngmittel wesentlich fördernder Umstand war es, dass zu jener Zeit — Anfáng der sechsziger Jahre — auch viele praktischen Landwirthe bereits begonnen hatten, Liebig's Lehren und Mahnungen in vollem Maasse zu würdigen. Wie auf dem ganzen Gebiete der Agriculturchemie hatte Liebig auch hier bahnbrechend und grundlegend gewirkt, und als die Industrie von dem durch ihn erschlossenen Gebiet Besitz nahm, fand sie alles vorbereitet und vorgedacht und brauchte nur auszuführen, was der Geist des grossen Meisters ersonnen hatte.

Es ist hier nicht der Platz, die Bedeutung der Kalisalze für den Bau der Pflanze zu erörtern, es könnte das nur mit Ueberschreitung der Grenzen der speciellen Gebiete der Agriculturchemie oder der Landwirthschaftslehre geschehen; als Beispiele aber, wie sich die rechte Theorie und die rechte Praxis decken, mögen hier zwei Culturgebiete herausgegriffen werden, welche, nahezu Extreme des Landwirthschaftsbetriebes bildend, doch in dem einen, viel angegriffenen und erst spät begriffenen Punkte der Bodenerschöpfung zusammentreffen.

Ich wähle hierzu einen Zweig der intensivsten Bodennutzung, den Anbau der Zuckerrübe, und die äusserste Grenze extensiver, wo nicht, wie es Prof. Wicke sehr richtig bezeichnet, nomadisirender Landwirthschaft, die Brandcultur der Moore und Haiden.

Schon beim ersten Erscheinen seiner Agriculturchemie hatte Liebig darauf hingewiesen, wie gerade der Zuckerrübenbau durch die grossen Massen von Alkalien, welche er dem Boden entnimmt und in Form von Melasse resp. Schlempekohle (ein durch Eindampfen und Verkohlen der Melasseschlempe gewonnenes, hauptsächlich aus kohlensaurem Kalium und Chlorkalium bestehendes Salzgemisch) dauernd entführt, eine Verarmung und allmälige Erschöpfung des Bodens an diesen für die Rübenpflanze wichtigen Mineralbestandtheilen herbeiführen und deren dauernden Anbau in Frage stellen müsse. Zu jener Zeit waren die Stassfurter Kalisalzlager noch nicht entdeckt und es blieben daher Liebig's Lehrsätze um so mehr unberücksichtigt, als auf den zum grossen Theile erst seit wenigen Jahren mit Zuckerrüben bestellten Feldern

ein Zurückgehen der Erträge noch nicht zu bemerken war und, auch durch successive Vertiefung der Ackerkrume sowie durch die damals gerade eingeführte Guanodüngung ein Theil der regelmässig ausgeführten Alkalien ersetzt und der Vorrath im Boden daher nicht so rasch aufgezehrt wurde. Nach und nach stellten sich aber doch Erscheinungen heraus, welche die „praktischen Landwirthe" daran denken liessen, dass die Ansichten des „Theoretikers" Liebig, welcher kaum ein Rübenfeld gesehen hatte, vom Auspflanzen, Behacken und Einmiethen der Rüben aber gewiss nichts verstand, doch wohl Beachtung verdienen möchten. Man konnte plötzlich nicht mehr wie in den ersten Zeiten ein Jahr um das andere oder selbst direct hinter einander Zuckerrüben bauen, denn die Ernten gingen in Qualität und Quantität zurück, Ungeziefer, Pilzbildungen und sonstige Schädlinge setzten den in Folge mangelhafter Ernährung und Ausbildung weniger widerstandsfähigen Pflanzen in weit höherem Maasse zu und selbst die eingeheimsten Rüben zeigten neben vermindertem Zuckergehalt auch eine geringere Beständigkeit, indem sie in den Miethen rasch faulten. Untersuchungen der Aschenbestandtheile solcher leicht faulender Rüben constatirten darin einen bedeutend geringeren Kaligehalt als in normalen. und so entschloss man sich, wenn auch zögernd, zu Versuchen mit den Kalidüngsalzen. Das Resultat dieser zuerst auf den Versuchsfeldern der Zuckerfabriken von J. Brumme in Waldau und von Treutler-Scherzer in Neuhof bei Liegnitz gemachten Proben war ein derart günstiges, dass schon im folgenden Jahre grosse Massen von Kalidüngmitteln verbraucht wurden und die anfangs gehegten Befürchtungen, dass der Acker durch die Chlorverbindungen resp. durch die löslichen Salze überhaupt verdorben, oder wie man sich ausdrückte „versalzen" würde, bald schwanden. Neben den bis dahin fast ausschliesslich verwendeten stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngmitteln (Guano, Knochenmehl und Superphosphat) erwarben sich die Kalisalze um so rascher einen Platz, als man bald fand, dass sie die Wirkung des Guano und der Phosphate nicht nur rationell ergänzten, sondern auch in Folge ihres Gehaltes an Kochsalz und Magnesiumsulfat die Vertheilung und Lösung der Phosphate ebenso unterstützten, wie sie das freie Ammoniak des Guanos vor Verflüchtung bewahrten.

Dass durch die Kalidüngung die Anwendung der stickstoff- wie der phosphorsäurehaltigen Kunstdünger nicht ersetzt werden könne, und dass die Anwendung des Kalis auf solchem Ackerboden, welcher reich an Feldspath und verwitterten, kalihaltigen Gesteinen ist, erfolglos sein müsse, würde keiner besonderen Erwähnung bedürfen, wenn nicht daraus der Kalidüngung von Seiten einzelner Empiriker ein Vorwurf gemacht worden wäre. Die meisten Landwirthe können sich eben noch immer nicht in den Gedanken finden, dass die allgemein gültigen Grundlehren der Pflanzenernährung in ihrer Anwendung jeder einzel-

nen Bodenqualität erst durch genaue Versuche und Beobachtungen angepasst werden müssen, und dass sogenannte Universaldünger für den richtig rechnenden Landwirth ebenso ins Bereich der Chimäre gehören als die leider auch noch häufig angepriesenen Specialdünger. — Einmal bei der Zurückweisung von Irrthümern mag hier auch gleich des bei Einführung der Kalidüngung mit grossem Eifer geführten Streites über die angeblichen Vorzüge der schwefelsauren Verbindungen des Kaliums vor dessen Chlorverbindungen Erwähnung geschehen, weil Erfahrung und genaue vergleichende Untersuchungen den Beweis geliefert haben, dass die befürchteten schädlichen Einflüsse der Chlorverbindungen überhaupt nicht existiren [1]), überdies beide, Chlorkalium wie schwefelsaures Kalium, vom Boden gleichmässig absorbirt und zerlegt werden, und für den Landwirth nur die Frage Bedeutung hat, in welcher Form er eine gewisse Menge Kali am billigsten auf seinen Acker bringt.

In den letzten Jahren hat man sich gerade des reinen Chlorkaliums für die directe Düngung der Zuckerrüben im Gemisch mit Chilisalpeter und Superphosphat mit bestem Erfolge bedient, während man in den Fällen, in denen die Kalidüngung auch für die als Vorfrucht der Rübe dienenden Getreidearten wirken soll, die geringprocentigeren Kalidünger, welche viel Kochsalz und schwefelsaures Magnesium enthalten, vorzieht.

Als Resultat der im letzten Decennium beim Rübenbau gesammelten Erfahrungen kann aber jedenfalls constatirt werden, dass jetzt trotz intensivsten Betriebes der Zuckerrübenbau und somit auch die Rübenzuckerindustrie gegen die vor Jahren als Folge der Verarmung der Felder an Alkalien befürchtete Katastrophe geschützt und für die weitere Ausdehnung gerüstet sind, welche ihnen bei der nach Aufhebung der Sklavenarbeit auf Cuba sicher eintretenden Verringerung der Zuckerrohrproduction bevorsteht. — Denn je mehr der ferne Osten wie der Westen, Russland und Californien, Europa mit Brotkorn versorgen und dadurch den europäischen Gedreidebau zu einem weniger lohnenden machen, desto mehr wird unsere Landwirthschaft gezwungen sein, durch intensivste Bewirthschaftung ihrer besseren Böden, wie durch Anbau von Hackfrüchten und Handelsgewächsen, welche eine Verbindung der Bodencultur mit der Industrie ermöglichen, der ihr von aussen drohenden Concurrenz zu begegnen.

Von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit hierfür ist es aber auch, dass die dann erforderliche Arbeitskraft dem Lande erhalten bleibe, und dass dem Strome der deutschen Auswanderung, welcher sich bisher noch stets der neuen Welt zuwandte, auch im Vaterlande erstrebens-

---

[1]) Vergl. Nobbe und Siegert: Ueber Wachsthum der Pflanzen in wässerigen Lösungen. Landw. Versuchsstationen V, 116. VI, 19 u. 108. Ebenso Frank: Versuchsstationen VIII, 45.

werthe, weil lohnende Ziele geboten werden. Ein solches Ziel bietet aber für Hunderttausende die Colonisation und Bewirthschaftung der weiten Moor- und Haideflächen, welche nicht nur von Holland bis nach Jütland die Nordseeküste tief ins Land hinein bilden, sondern auch in grosser Ausdehnung im Innern Deutschlands, im Flachlande wie im Hoch- und Mittelgebirge, sich erstrecken.

Diese längs der Nordseeküste sich hinziehenden Moor- und Haideflächen sind bekanntlich der Hauptsitz des unter dem Namen Brandcultur berüchtigten landwirthschaftlichen Betriebes.

„Alljährlich geschieht es, dass bald nach Eintritt der ersten trocknen Frühlingstage langsam am westlichen Horizonte ein weisser, gelblichgrauer Nebel emporsteigt und sich allmälig wie ein Schleier über die Gegend legt, ein Vielen unheimlicher, Allen beschwerlicher Gast. Die Sonne wird verdüstert, die grünen Farben von Wald und Feld nehmen einen falben Schein an, ein hässlicher, brenzlicher Geruch lässt sich spüren, die Brust fühlt sich beklemmt, die Seele zu trüben Betrachtungen gestimmt [1]).

Der Landmann hält den Qualm für giftig und legt ihm, wenngleich mit Unrecht, das Abfallen der Obstblüthen zur Last. Er glaubt, dass der Haarrauch („Höhenrauch") es lang ersehnten und endlich erschienenen Gewittern verwehre, den Segen des Regens über seine Saaten zu ergiessen, und die Wissenschaft scheint ihm darin Recht zu ertheilen.

Am meisten leidet Hannover von dieser unleidlichen Erscheinung am deutschen Himmel, wenngleich nicht selten der Wind den garstigen Dunst bis an die Weichsel und bis zu den Alpen treibt.

„Zersetzte Gewitter" antwortete man früher, wenn nach der Herkunft des Höhenrauches gefragt wurde. Heutzutage wissen wir es besser. Nicht vom Himmel kommt er herab, sondern von der Erde steigt er auf. Sein Herd liegt vorzüglich in den grossen Mooren des Herzogthums Aremberg-Meppen, der Niedergrafschaft Bentheim, sowie eines Theiles von Ostfriesland und dem Oldenburgischen, Gegenden, die mit ihren Sümpfen, Mooren und Haiden noch für viele Deutsche ein völlig unbekanntes Land sind, die gleichwohl einen überaus interessanten Winkel der Welt ausmachen [2])." Das dort übliche Brennen des Moores selbst und der darauf begründete Betrieb sind, vorausgesetzt, dass Wind und Wetter den Moorcolonisten günstig sind, sehr einfache Operationen, welche den alten Spruch, dass die Brandcultur nur: „Enen Tunderpott (Zundertopf) un zween gesunde Arme" erfordert um dabei vorwärts zu kommen, so lange wahr erscheinen lassen, bis eben nichts

---

[1]) Vergl. auch den Anhang zu diesem Aufsatze S. 395. — [2]) Vierter Bericht des Comités zur Unterstützung der Colonisten im Herzogthume Aremberg-Meppen.

mehr zu brennen da ist und trostlose, todtgebrannte Flächen von Wehsand dem bis dahin sorglosen Landmann auch dort zeigen, dass Niemand ungestraft gegen die Naturgesetze sündigt. Um eine Moorfläche durch Brandcultur auszunutzen, wird dieselbe durch Gräben trocken gelegt, die obere Moordecke im Herbst aufgehackt und nachdem sie während des Winters zerfallen und durch die Frühjahrssonne völlig ausgetrocknet ist, erfolgt dann Mitte Mai das Anzünden des Moores derart, dass bei normaler Witterung die Brennzeit bis Mitte Juni währt. — Allein in Ostfriesland brennen in dieser Zeit 30 000 bis 40 000 Morgen = 8000 bis 10 000 Ha Moor und ist schon daraus zu schliessen, welche Massen von Rauch und Qualm davon in die Luft geben. Ist das Brennen richtig verlaufen, so wird in die noch warme Asche sofort Buchweizen gesäet; der ersten Ernte, welche Stroh und Körner fortnimmt, folgt eine zweite, dritte und vierte, und die Bebauung des Ackers wird ohne alle Zufuhr von Düngmitteln [1]) so lange fortgesetzt, als sie die Bestellungskosten noch deckt. Nach sechs, spätestens acht Jahren ist der Acker völlig erschöpft und bedarf dann einer mindestens zwanzigjährigen Ruhe (Brache), um wieder eine neue Grasnarbe zu bilden, d. h. aus den noch im Untergrunde enthaltenen spärlichen löslichen Mineralstoffen eine neue Vegetationsdecke aufzubauen. Wird der so regenerirte Boden wieder gebrannt und abgetragen, so erfordert er zu seiner Verjüngung 30 und mehr Jahre, mit jedem Turnus verliert das Moor an Mächtigkeit und Fruchtbarkeit und schliesslich sind alle verfügbaren Mineralstoffe dem Boden durch den Pflanzenbau entzogen, die humosen Stoffe durch das Brennen vernichtet und das Moor ist „todtgebrannt“; an Stelle der früheren grünen Flächen findet sich nur dürrer Haidesand, der keiner Vegetation mehr fähig ist und wie die Dünen am Meeresstrande vom Winde hin- und hergetragen wird.

Der Moorcolonist wandert, so lange er „im wilden Mooren“ noch neue Flächen, welche zur Brandcultur geeignet sind, findet, weiter, um schliesslich, wenn nicht Misswachs und Seuchen seine Kraft vorzeitig verzehren und ihn ins Armenhaus geführt haben, der Heimath den Rücken zu kehren und sich in den reichen Veencolonien Hollands oder jenseits des Meeres ein weniger kümmerliches Brot zu suchen. In allen diesen Moorcolonien ist, trotz ihrer dünnen Bevölkerung von 1000 bis 1300 Seelen auf die Quadratmeile, nicht nur die Einwohnerzahl im steten Rückgange begriffen — in der Zählungsperiode von 1864 bis 1867 verminderte sich dieselbe um 1·85 p. C. —, sondern die Verarmung der Zurückbleibenden ist auch eine stetige, zunehmende,

[1]) Eine ordentliche Viehhaltung und Düngerproduction existirt in den Moorcolonien selten und der wenige vorhandene Dünger wird hier — *les extrêmes se touchent* — den Wiesen zugeführt.

da auch der Viehbesitz, der sicherste Maassstab landwirthschaftlicher Prosperität, sich ständig vermindert und dieser chronische Noth- und Hungerstand findet sich auf Gebieten von enormer Ausdehnung, denn nach Griesebach enthält das Bourtanger-Moor allein 56 Quadratmeilen, die Moore im Meppenschen und Bentheimschen 23 Quadratmeilen, die in Ostfriesland 36 Quadratmeilen. Dass so traurige Zustände sowohl Regierungen als Private vielfach beschäftigten und zur Abhilfe mahnten, liegt auf der Hand, indess boten sich hier theils in der durch die Noth entstandenen Indolenz der Bevölkerung, theils in den unerquicklichen politischen Verhältnissen, welche bis zum Jahre 1866 in Deutschland herrschten, mannichfaltige Schwierigkeiten. Der Plan, die ostfriesischen Moore in derselben Weise abzutorfen und zu canalisiren — verveenen —, wie dies mit glänzendstem Erfolge in Holland geschehen war, erforderte neben langer Zeit bedeutende Mittel, die der früheren hannoverschen Regierung nicht zu Gebote standen und bot auch bedeutende Schwierigkeiten wegen des Mangels grösserer Städte und naher Industriedistricte, nicht genügend gesicherten Massenabsatzes des dabei gewonnenen Torfes und der aus demselben Grunde fehlenden Rückfrachten an städtischem Dünger, Strassenkehricht etc., welchem die holländischen Veenwirthschaften ihre Prosperität in erster Stelle verdanken. Wenn es trotzdem gelungen ist, für diese schwierige Aufgabe eine Lösung zu finden, so gebührt der Dank dafür in erster Stelle den Untersuchungen von Liebig, Nägeli und Zöller [1]), sodann aber den rastlosen Bemühungen zweier Männer der Praxis, dem Herrn Rimpau auf Cunrau und W. Peters in Osnabrück. Liebig, Nägeli und Zöller hatten nachgewiesen, dass Torf, nachdem er mit den ihm fehlenden Mineralstoffen durch Absorption versehen war, einen vorzüglichen Boden selbst für die anspruchvollsten Culturgewächse — Taback, Bohnen etc. — bietet; diese rein theoretischen, aber mit grosser Präcision durchgeführten

[1]) Liebig: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 8 Aufl., II, 111 u. f. Ueber Moorcultur etc. findet der sich dafür Interessirende Näheres in der Zeitschrift für Cultur des Moor- und Haidebodens, redigirt von W. Peters, Osnabrück. — W. Peters: Die Haideflächen Norddeutschlands, Hannover, Carl Mayer. — Wilh. Wicke: Die Haide, ihre Bewohner und ihre wirthschaftliche Nutzung. Göttingen. — G. A. Venema: De Hooge Veenen en het Veenbranden, Harlem. A. C. Krasemann — W. Peters: Zusammenstellungen einiger Erfahrungen und Ansichten über Beseitigung des Höhenrauches, Osnabrück. — W. Peters: Die moderne Moorcultur. Osnabrück 1873. — E. Marcard: Ueber die Canalisirung der Hochmoore. Osnabrück. — Werthvolle Arbeiten und Untersuchungen hierüber finden sich ferner in dem von Prof. W. Henneberg redigirten Journal für Landwirthschaft, Göttingen, sowie in der Zeitschrift des Landw. Centralvereins der Prov. Sachsen 1874, Nr 2 und 3, in den Publicationen der dänischen Haidegesellschaft — Danske Hedeselskabet — und in den in Deutschland leider zu wenig bekannten agriculturchemischen Publicationen von Prof. J. van Bemmelen früher in Groningen, jetzt in Leyden.

Arbeiten sind nun von Rimpau auf seinen sogenannten Moordammculturen in der genialsten Weise direct auf die grosse landwirthschaftliche Praxis übertragen worden. Die von Rimpau hierfür benutzten Moorflächen bestehen aus sogenanntem Grünlandsmoor, flachen 1 bis 1·6 m mächtigen Moorschichten, mit Sanduntergrund. Eine Analyse dieser Moorböden ergab, dass dieselben lufttrocken enthielten:

Wasser (bei 140° C.)	13·87
Organische Substanz (Glühverlust)	62·60
Mineralsubstanz, Reinasche	23·53
	100·00

Von der organischen Substanz war:

Stickstoff	2·15
von den 23·52 Mineralstoffen waren:	
in Salzsäure unlöslich	13·33
in Salzsäure löslich	10·20
hierin	
Kalk	3·580
Kali	0·085
Phosphorsäure	0·272

Trotz des hohen, nicht nur den besten Ackerboden, sondern selbst den Stallmist vielfach übertreffenden Stickstoffgehaltes [1]) und des völlig ausreichenden Phosphorsäuregehaltes war dieses Moor aber nahezu unfruchtbar, weil es zu wenig Kali und Magnesia enthielt. Bei Anwendung der Brandcultur wäre es möglich gewesen, den geringen Kaligehalt soweit zu concentriren, dass für einige Jahre schwache Ernten zu erzielen gewesen wären, jedenfalls aber hätte man den Boden nach kurzer Nutzung wieder Jahre lang brach liegen lassen müssen und ihn im Laufe der Zeit ebenso todt gebrannt, wie dies in Ostfriesland vielfach geschehen ist. — Dass der werthvolle hohe Stickstoffgehalt des Moorbodens beim Brennen eine entsprechende Verwerthung überall nicht gefunden hätte, ist selbstverständlich.

Rimpau verbessert nun bei seinem System der Moorbewirthschaftung zunächst die physikalische Beschaffenheit des Bodens, indem er das Moor durch tiefe Gräben trockenlegt und es dabei mit einer aus den Gräben entnommenen Sandschicht von etwa 10 cm Stärke bedeckt; hierdurch wird erreicht 1. eine Verdichtung des Moorbodens, 2. eine geringere Ausstrahlungfähigkeit desselben und damit eine Verhinde-

[1]) 100 Theile Stallmist enthalten nach Wolff's Tabellen organische Substanz 24·6, davon Stickstoff 0·45. Es finden sich ürigens zahlreiche Moore, deren Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure noch wesentlich höher ist, als der der Cunrauer. S. u. a. Analysen von Nessler im Jahresbericht für Agriculturchemie 1870, 1871.

rung des häufigen Ausfrierens der Pflanzen; und endlich wird 3. das dichte Zusammentrocknen der oberen Moorschichten, welches dieselben für Wasser und Luft nahezu undurchdringlich macht, beseitigt. In chemischer Beziehung wirkt die Anlage der Gräben wie eine Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur; in dem der Einwirkung der Luft zugänglich gemachten Moore findet eine sehr kräftige Oxydation statt, die im Moorboden enthaltenen Säuren — Humin-, Ulmin- und Quellsäuren — werden zu Kohlensäure verbrannt, der zum Theil ebenfalls in für die Pflanzenernährung unlöslicher Form befindliche Stickstoff wird nach und nach zu salpetersauren Verbindungen oxydirt und der ganze, vorher so werthlose, kalte und nasse Boden ist nach kurzer Zeit in einen milden, der besten, wärmsten Blumenerde gleichen Acker umgewandelt. Auf den solcher Gestalt vorbereiteten Acker brachte nun Rimpau behufs Ergänzung der fehlenden mineralischen Pflanzennährstoffe eine reichliche Düngung von Kali und magnesiahaltigen Stassfurter Salzen — sogenannte rohe schwefelsaure Kalimagnesia — und bestellte ihn dann mit allen möglichen Culturpflanzen, aber derart, dass er nur die obere schwache Sandschicht aufpflügte und zur Einsaat benutzte. In diesem Sande, welcher nach der Analyse ergiebt:

98·145	in heisser Salzsäure unlöslicher	Mineralbestandtheile
0·915	„ „ „ löslicher	
0·39	Wasser	
0·55	Glühverlust (organische Stoffe)	

also an sich nahezu als unfruchtbar betrachtet werden kann, entwickeln die jungen Pflanzen mit Hilfe der im Samenkorn aufgespeicherten Nährstoffe ihre ersten Keime und Wurzeln, um letztere dann, nachdem sie einigermaassen ausgebildet sind, in die unter dem Sande liegenden, an Nährstoffen reichen Moorschichten hinabzusenden und durch deren Zuführung dann ein überaus üppiges Wachsthum der Pflanzen zu bewirken. Auf solche Weise hat Rimpau mit seinen Moordammculturen binnen zehn Jahren aus einem Sumpfe, der kaum genügend saures Gras trug, um das darauf weidende Vieh — in den paar Sommermonaten, in denen er überhaupt nur zugänglich war — zu ernähren, Ackerboden geschaffen, welcher bezüglich seiner Erträge mit den gesegnetsten Landstrichen rivalisirt; mächtige Breiten mit Raps, Senf, Erbsen, Weizen, Chevaliergerste, Rüben und Klee dehnen sich bereits über eine Fläche von 1000 Morgen (250 Ha) aus und immer neue Flächen werden für diese Culturen in Angriff genommen. So überzeugend nun also durch Rimpau Liebig's Forschungen über die Brauchbarkeit des Moorbodens bei richtiger Beobachtung der physikalischen und chemischen Erfordernisse bestätigt waren, so fehlte es doch wie immer nicht an Solchen, welche die erzielten Erfolge, die sie

nicht mehr ganz zu leugnen vermochten, nur bei den Cunrau'schen Bodenverhältnissen für möglich erklärten, und es bedurfte der unermüdlichen Thätigkeit des Herrn Peters, Secretairs des landwirthschaftlichen Vereins des Herzogthums Arenberg-Meppen, um die Kalidüngung und die Dammcultur auch in diesen Bezirken, welche bis dahin die devastirende Brandcultur trotz aller ihrer Schäden festgehalten hatten, nach und nach einzuführen. Peters wies durch die von ihm angeregten Versuche nach, dass Kalidüngung selbst auf nahezu todtgebrannten Moorflächen noch reichlichere und sichere Ernten liefert, als das Brennen, dass die Moordammcultur auch auf Hochmoor bei genügender Entwässerung ausführbar und lohnend sei, und dass es daher nur der Ausführung der von der preussischen Regierung jetzt in Angriff genommenen ausgedehnten Canalbauten in den Moorgebieten bedürfe, um diese der Cultur und der Industrie rascher zu erschliessen, als dies selbst durch das holländische System der Veencolonieen möglich wäre. Der Beweis für letztere Behauptung ist am besten dadurch geliefert, dass die Holländer selbst die Rimpau'sche Methode jetzt auf ihren Leegmooren einführen und z. B. in Princepeel zur Zeit mit einem Aufwand von einer halben Million Gulden 1200 Ha Moor nach Rimpau'scher Art in Dämme gelegt werden. Mit Anerkennung muss hier endlich noch der Bestrebungen gedacht werden, durch welche auch der in Bremen constituirte „Verein gegen das Moorbrennen“ unter Herrn Lammers' eifriger Leitung auch für Beseitigung dieser gemeinschädlichen Wirthschaftsweise wirkt. — So ist auch hier ein Samenkorn, welches die Wissenschaft ohne directe praktische Zwecke ausgestreut hat, unter tüchtiger, verständnissvoller Pflege zum nützlichen Baum erwachsen und wenn dereinst die jetzigen weiten Moore und menschenleeren Oeden der Sitz einer zahlreichen wohlhabenden Bevölkerung sein werden, wenn an Stelle der braunen Moorflächen blühende, fruchtschwere Felder getreten sind, wenn der Höhenrauch Himmel und Menschen nicht mehr alljährlich verdüstert, dann wird man es schwer glauben, dass vordem das Moorbrennen Vertheidiger gefunden hat, welche es als nothwendige und berechtigte Wirthschaftsweise darstellten.

Der freundliche Leser wolle es dem Verfasser verzeihen, wenn er bei einer Bewegung, der er von ihren ersten Anfängen an das grösste Interesse widmete, etwas länger verweilt hat; um so kürzer wird er sich bezüglich der zwischen den von ihm geschilderten beiden Extremen liegenden Verwendungen der Kalidüngmittel fassen können. Das Kali ist eben, weil es ein unentbehrlicher Aschenbestandtheil aller Culturpflanzen ist, für den Anbau aller eine nöthige Zugabe; ob dasselbe nun im Stalldünger, in Holzasche, im Chausseestaub, im Feldspath, im Flussschlamm, im Rieselwasser oder in Form von Stassfurter Kalisalzen auf den der Kalizugabe bedürftigen Acker gebracht wird, ist nicht Sache

wissenschaftlicher Erörterung, sondern wirthschaftlicher Berechnung. Jedenfalls ist es ein Gewinn für die Landwirthschaft, dass sie dort, wo ihr andere Quellen des Kalis jetzt nicht zu Gebote stehen, in dem Stassfurter und Kaluszer Mineralvorkommen einen unerschöpflichen Vorrath zur Hand hat. Dass dieses erkannt wird, beweist der ständig zunehmende Verbrauch der Kalisalze nicht nur von Seiten der europäischen Landwirthschaft, sondern auch von überseeischen Culturstätten. Wie von den Guanoinseln und Salpeterlagern Perus und Chilis Schiffsladungen mit stickstoffhaltigen Düngstoffen, von der Mejillones-Bai, der Sombrero- und Bakerinsel Phosphate den europäischen Feldern zugeführt werden, so gehen auch jetzt schon Stassfurter Kalisalze nach den Kaffeeplantagen in Ceylon und in Brasilien, nach den Tabacksfeldern der Habana und von Louisiana, nach den Klee- und Maisfeldern der Nördl. Vereinigten Staaten wie nach den Baumwollpflanzungen des Südens. — Es ist auch in socialer und politischer Beziehung nicht ohne Interesse, dass namentlich in den südlichen Vereinigten Staaten seit Aufhebung jeder Sklavenarbeit die Verwendung künstlicher Düngmittel einen enormen Aufschwung genommen hat. Die Plantagenbesitzer waren früher im Stande, extensive Wirthschaft zu treiben, eventuell auch, wenn eine gegebene Fläche nicht mehr entsprechend lohnte, die ihnen gehörigen Arbeiter nach neuen Gebieten zu versetzen; nach der Emancipation der Neger konnten aber die Felder nur dort bebaut werden, wo freie Arbeiter zur Disposition standen, und es folgte daraus von selbst eine mit allen Hilfsmitteln der Wissenschaft ausgerüstete intensivere Bewirthschaftung der Aecker. Als höchst interessant, wenn auch erst in den Anfängen begriffen, müssen endlich auch noch die Versuche bezeichnet werden, bei Forstculturen, namentlich bei Pflanzengärten und Spiegeleichenforsten — Schaelwaldungen — die Kalidüngmittel anzuwenden. Die königliche Forstakademie zu Neustadt-Eberswalde hatte die ersten Resultate dieser wichtigen Experimente auch in Wien zur Anschauung gebracht.

Soviel über die Kalidüngmittel in ihrer directen Verwendung. Erwähnung mag es hier noch verdienen, dass die Stassfurter Kaliindustrie der Landwirthschaft auch indirect von nicht unwesentlichem Nutzen gewesen ist, indem sie zunächst die grossen Massen von Ammoniumsulfat, welche früher gewissermaassen nutzlos in der Alaunfabrikation Verwendung fanden, für die Landwirthschaft frei machte, da bei den jetzigen niedrigen Preisen der Kalisalze fast ausschliesslich wieder Kalialaun dargestellt wird; nicht minder hat die Darstellung des auch für die Landwirthschaft so wichtigen Chilisalpeters einen enormen Aufschwung genommen, seitdem der grösste Theil des in der Welt gebrauchten Kalisalpeters aus Chlorkalium und salpetersaurem Natrium hergestellt wird, und hat die so vermehrte und verbesserte Production auch eine entsprechende Preisherabsetzung des Chilisalpeters herbei-

geführt [1]). Schwefelsaures Ammoniak und Chilisalpeter sind aber neben dem Peruguano die wesentlichsten käuflichen stickstoffhaltigen Düngmittel, welche der Landwirthschaft zur Verfügung stehen und werden nach dereinstiger Erschöpfung der Guanolager voraussichtlich ebenso sehr einen Ersatz des Peruguanos bilden, wie sie schon jetzt die Preisregulatoren für das Guanomonopol der peruanischen Regierung geworden sind. — Dass die billige Darstellung der Potasche aus Kalisalzen der Verwüstung der Wälder zum Zwecke der Potaschegewinnung einen Riegel vorschieben wird, ist ebenfalls mit Bestimmtheit zu erwarten, so dass auch in dieser Hinsicht ein für die Cultur und das Klima nicht unwesentlicher Nutzen geschaffen wird. So wirken Wissenschaft, Technik und Handel auch an diesem seit noch nicht zwei Decennien aufgeschlossenen Funde, um ihn mit vereinten Kräften den höchsten Zielen, dem allgemeinen Wohl und damit auch dem Wohle des Einzelnen nutzbar zu machen.

Anhang. Die Besprechung der Kaliumsalze und deren Anwendung als Dungmittel hat den Verfasser des vorstehenden Aufsatzes auch auf die Moorcultur und auf den unerfreulichen Begleiter ihres gegenwärtigen Betriebes, den Moorrauch geführt und er hat bei dieser Gelegenheit auch des in Bremen ins Leben getretenen Vereins gegen das Moorbrennen gedacht, dem gewiss die Sympathien aller Derjenigen gehören, welche den Moorrauch kennen zu lernen Gelegenheit gehabt haben. Hoffen wir, dass der Verein sein Ziel in kürzester Frist erreiche und dass der westliche Theil der norddeutschen Ebene recht bald von dieser Geissel erlöst sein möge. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass es sich in diesem Falle keineswegs ausschliesslich um eine Frage des Behagens handelt. Was den Gesunden in eine gedrückte Stimmung versetzt, macht den Kränkelnden zum Kranken, verschlimmert den Zustand der bereits Erkrankten.

---

[1]) Die Ausfuhr von Chilisalpeter erhob sich nach Dr. Langbein (in Wagn. Jahresber. 1872, 294.) von 1 380 000 Ctr. im Jahre 1860 auf 4 300 000 Ctr. im Jahre 1872. (Vergl. auch den Aufsatz von Dr. Geyger S. 202 dieses Berichtes.) Neben den verhältnissmässig immerhin unbedeutenden Mengen, welche für Darstellung von Salpetersäure (Schwefelsäure) und andere technische Zwecke dienen, wird der grösste Theil dieses Natronsalpeters zur Darstellung von Kalisalpeter aus dem seit 1861 in den Markt gekommenen Stassfurter Chlorkalium und für Zwecke der Landwirthschaft verbraucht. 1860 kostete Kalisalpeter von Ceylon in London 40 bis 44 Sh. pr. Centner (40 bis 44 Rmk.) 1864 sah sich die englische Regierung schon genöthigt, den bis dahin für Ceylonsalpeter bestehenden Ausfuhrzoll von £ 6 pr. Tonne (6 Rmk. pr. Ctr.) ganz aufzuheben und heute wird roher Kalisalpeter in London mit 20 bis 24 sh (22 Rmk.) pr. Ctr. notirt.

Der Herausgeber dieses Berichtes hat in letzter Zeit mehrfach Gelegenheit gehabt, Notizen über den Moorrauch einzusammeln, und er glaubt gerade von dem letztgenannten Gesichtspunkt aus Bemerkungen aus einem Briefe seines Bruders, des Geh. Raths Dr. F. Hofmann in Burgsteinfurt nicht zurückhalten zu sollen.

Einer der unangenehmsten Frühlingsgäste unseres Westfalenlandes ist ohne Zweifel der Haarrauch. Kaum haben wir die Schneestürme und Regentage des Monats April hinter uns, kaum noch beginnt der Frühling sich zu zeigen mit seinen schönen heiteren Tagen, die uns einigen Ersatz zu bieten versprechen für den endlosen Winter, so springt gewöhnlich mitten im schönsten heitersten Wetter bei einer Lufttemperatur von 25 bis 27° C. gegen Nachmittag der Süd- oder Südostwind nach Nordwest um, und schon empfindet die empfindliche Nase den brenzlichen Geruch des herannahenden Haarrauchs. Oft schon einige Minuten später wird der Himmel düster, das Blau verschwindet, und schon schwebt die Sonne wie eine blutrothe Kugel am Firmament; wird der Rauch noch dicker, so verschwindet die Sonne vollständig, die Natur ist in ein Leichenhemd gekleidet, die Wärme des Morgens ist verschwunden, die Kälte und ein scharfer Nordwest drängt alle Menschen in ihre Wohnungen, allein auch hier dringt der Haarrauch nach, und überall hört man die trostlosen Worte: „Der Haarrauch, der abscheuliche Haarrauch!"

Dieser Rauch ist hier zu Lande so verhasst und verwünscht, dass man im Jahre 1866 die Annexion Hannovers an Preussen besonders deshalb mit allgemeinem Jubel begrüsste, weil man hier die feste Ueberzeugung hatte, die kräftige preussische Regierung werde ferner nicht mehr dulden, dass zu Gunsten einiger tausend Moorbrenner Millionen von preussischen Unterthanen in ihrer Existenz geschädigt würden.

Wenn einige Menschen in der Stadt oder auf dem Lande ein Gewerbe treiben wollten, wodurch auf Wochen, ja sogar auf Monate die ganze Gegend sich in dunkle Rauchwolken hüllt, so würde man ganz einfach ihnen das Handwerk verbieten; aber — entgegnen die Vertheidiger der Moorcultur, und es giebt deren, *mirabile dictu*, selbst hier noch Einige —, die Moorbrenner haben ein Verjährungsrecht, und so lange ein directer Schaden für Vegetation und Menschen durch den Haarrauch nicht nachgewiesen ist, wird man ihnen das Moorbrennen nicht verbieten können. Einen solchen directen Schaden, den der Haarrauch der Vegetation verursacht, nachzuweisen, wird dem Landwirth schwer werden, da bei einer Missernte dieser oder jener Früchte immer noch viele andere Umstände concurriren und in Erwägung gezogen werden müssen, — allein dass eine Entziehung der Sonnenwärme, die doch bekanntlich zu einer gedeihlichen Entwickelung jeder Pflanze nöthig ist, auf längere Zeit (und das trifft bei dem Haarrauch zu) der Vegetation nachtheilig sein muss, unterliegt doch wohl

keinem Zweifel, ganz abgesehen von dem trockenen Rauche, der der Entwickelung der Blüthe ganz gewiss nicht von Vortheil ist.

Den Schaden, den der Haarrauch den Menschen verursacht, besonders den leidenden, haben wir Aerzte tagtäglich leider Gelegenheit zu sehen. Jeder Brustkranke, er mag an einfachem Brustkatarrh oder an langwierigen chronischen Brustbeschwerden leiden, sieht dem Erscheinen des Haarrauchs mit Angst entgegen. Das Athemholen geht nur beschwerlich von Statten, es stellt sich Hustenreiz und Schmerz ein, jeder Brustkranke schliesst sich bei dem Herannahen des Haarrauchs in seinem Stübchen fast hermetisch ab, allein der Alles durchdringende erreicht ihn dennoch und zwingt ihn, dem Rauche seinen Tribut zu zahlen.

Da der Haarrauch fast immer mit einer bedeutenden Lufttemperaturverminderung, oft bis zu 8° C., auftritt, so giebt er, da man bei der wärmeren Morgentemperatur sich gewöhnlich leichter gekleidet hat, sehr häufig die Veranlassung ab zu Erkältungen, zu Katarrhen und rheumatischen Fiebern.

So concentrirt erscheint der Haarrauch hier nicht, dass sich Augenentzündungen einstellen; allein von Männern, die zur Zeit des Moorbrennens die dortige Gegend bereist haben, wird versichert, dass solche Augenentzündungen daselbst fast allgemein herrschen und dass auch später, wenn die Periode des Moorbrennens vorüber ist, die Befallenen diese Affectionen nicht wieder verlieren.

Potasche.

Von Dr. **H. Grüneberg**

in Kalk bei Cöln.

Vor nicht viel länger als zwanzig Jahren wurde noch die gesammte Menge der im Handel vorkommenden Potasche aus der Asche des Holzes wie überhaupt der kalihaltigen Pflanzen dargestellt. Die Steppen von Kasan, die Bukowina, die mährischen Wälder und die Urwälder Canadas waren die Hauptproductionsorte für diese, in manchen Industrien unentbehrliche Verbindung.

Die Kostbarkeit der Rohstoffe, die Ausrottung der zur Potascheproduction herangezogenen Waldungen, die weite Entfernung der Productionsorte machten die Potasche zu einem theuren Artikel, zu einem solchen, mit dem sparsamer umzugehen man sich im Laufe der Zeit gezwungen sah.

Die Zeit, in welcher man selbst die festen Natronseifen mit Hülfe von Potasche darstellte, indem man die zuerst gebildeten Kaliseifen mit Kochsalz zerlegte, aussalzte, ist längst vorüber; lange schon hat man für harte Seifen die Potasche durch die seit Einführung des Leblanc'schen Verfahrens Jahr für Jahr billiger werdende Soda ersetzt, Soda in die Glasfabrikation eingeführt und Soda selbst der Wäsche der Hausfrauen dienstbar gemacht.

Nur bei einigen Industrien kann man die Potasche, das kohlensaure Kalium, nicht entbehren; es ist dies namentlich bei der Fabrikation der Schmierseifen, bei der des Blutlaugensalzes und bei der Darstellung des Krystallglases der Fall. Jemehr nun die Wälder gelichtet wurden, umsomehr musste man darauf Bedacht nehmen, andere Productionsquellen für Potasche aufzusuchen, und so haben sich denn im Laufe der letzten zwanzig Jahre verschiedene neue Fabrikationen ausgebildet, welche in drei Kategorien zusammenzufassen sind und merkwürdiger Weise allen drei Naturreichen, dem Pflanzen-, Thier- und Mineralreich, angehören. Es sind dies die Fabrikationen von Potasche

1. **aus der Rübenmelassenkohle (Schlempekohle),**
2. **aus dem Schafschweiss der Wollwäschereien,**
3. **aus schwefelsaurem Kalium oder allgemeiner aus den kalihaltigen Abraumsalzen des Stassfurter Steinsalzlagers**

dargestellt.

Die Fabrikation von Potasche aus Schlempekohle ist von den genannten Verfahren das älteste; sie hat ihren Ursprung im nördlichen Frankreich, diesem durch eine ausserordentlich entwickelte Rübencultur und Rübenzuckerfabrikation ausgezeichneten Districte. Robert de Massy in Rocourt dürfte unter denjenigen, welche diesen Industriezweig aufnahmen, einer der ersten gewesen sein. Die nach und nach zu einer grossen Vollkommenheit ausgebildete Fabrikationsmethode ist in dem Bericht [1]) über den chemischen Theil der Londoner Ausstellung von 1862 von F. Kuhlmann in Lille, diesem ausgezeichneten Gelehrten und unternehmenden Industriellen, ausführlich beschrieben worden. Die Grundzüge des Verfahrens sind die folgenden:

Die Schlempekohle, eine schwarze, poröse Masse, welche im grossen Durchschnitt aus

Kohlensaurem Kalium . . .	30	bis	35	p. C.
Kohlensaurem Natrium . . .	18	„	20	„
Chlorkalium	18	„	22	„
Schwefelsaurem Kalium . . .	6	„	8	„
Unlöslichen Substanzen etc. .	28	„	15	„
	100		100	

besteht, wird einer systematischen Auslaugung mit heissem Wasser unterworfen. Die erhaltenen Laugen von 30 bis 35°B. scheiden bei fractionirter Verdunstung direct, d. h. schon während des Eindampfens im ersten Stadium, schwefelsaures Kalium, im zweiten kohlensaures Natrium aus. Bei dem Abkühlen der bis zu einem gewissen Grade eingedampften, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat getrennten Laugen krystallisirt zunächst Chlorkalium, welchem 10 bis 12 p. C. schwefelsaures Kalium beigemischt sind; aus der zur Gewinnung von Soda noch weiter concentrirten Lauge scheidet sich nach dem Ausschöpfen der Soda im Krystallisirbehälter, sobald die Temperatur genügend gesunken ist, ein Salzgemisch ab, welches vorwiegend aus kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium, neben geringen Mengen von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium, besteht. Dies letztere Salz wird in den von der Schlempeauslaugung kommenden ersten Laugen wiederum gelöst und macht den Process der Salztrennung aufs Neue mit durch.

---

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 55.

Das krystallisirte Chlorkalium wird durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser von den anhängenden Salzen befreit; die Soda durch Uebergiessen mit einer heissen Lösung reiner Soda von Potasche und mitgerissenem Chlorkalium getrennt; sie enthält nach dem Calciniren in der Regel 95 p. C. kohlensaures Natrium.

Die letzten Mutterlaugen geben beim Eintrocknen und Calciniren eine Potasche, welche im Mittel

82 bis 84	p. C.	kohlensaures Kalium,
7	„	Soda,
3	„	Chlorkalium,
4	„	schwefelsaures Kalium,
2	„	Wasser, unlösliche Substanzen

enthält.

Durch eine weitere sorgfältige Behandlung der letzten Potaschenlauge, deren Hauptmomente eine höchst concentrirte Eindampfung, Ausschöpfung der hierbei niederfallenden Soda, Abkühlung und erneute Eindampfung sind, kann man den Gehalt der Potasche aus Schlempekohle bis auf 90 p. C. an kohlensaurem Kalium steigern.

Potasche aus Schlempekohle wird, wie erwähnt, im nördlichen Frankreich, ausserdem in Belgien, Mähren, sowie in den Provinzen Sachsen, Pommern, Brandenburg und der Rheinprovinz fabricirt.

Die Gesammtproduction wird sich nach einem allgemeinen Ueberschlage jetzt in den genannten Ländern zusammen auf 12 000 000 Kg Potasche von 80 bis 84 p. C. belaufen. Dieselbe schliesst sich ziemlich genau an die Entwickelung der Rübenzuckerindustrie in den einzelnen Staaten an und vertheilt sich zu etwa:

64	p. C.	auf das	nördliche Frankreich,
24	„	„	Deutschland,
4	„	„	Belgien,
8	„	„	Oesterreich.

Die Fabrikation von Potasche aus dem Schafschweiss ist neueren Datums.

Maumené und Rogelet zu Rheims brachten die ersten Proben dieses interessanten Products auf die Londoner Industrieausstellung von 1862. Die Darstellung von Wollschweissasche ist folgende [1]):

Die ungewaschenen Wollfliesse werden in einem dem Shank'schen Sodaauslaugungsapparat ähnlichen Apparate einer systematischen Erschöpfung unterworfen; die circa 30° B. starken Laugen werden zur Trockne eingedampft, wonach man den Rückstand schmilzt und in eisernen Retorten der Verkohlung unterwirft. Es entwickeln sich

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 42.

ammoniakalische Producte und gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche letztere nach einer angemessenen Reinigung ein vortreffliches Leuchtmaterial bilden. Der aus den Retorten kommende kohlige Rückstand wird in Flammöfen verascht und zeigt dann im grossen Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kalium	30·09	p. C.
Kohlensaures Natrium	1·95	„
Chlorkalium	8·95	„
Schwefelsaures Kalium	15·12	„

Das Product lässt sich leicht raffiniren, und befolgt man dabei das bei der Raffination der Schlempekohle beschriebene Verfahren; nur treten im Laufe der Arbeit weniger Schwierigkeiten als bei letzterem auf, weil der Gehalt der Asche an Soda so gering ist, dass diese nicht abgeschieden zu werden braucht.

Die erzielte Potasche enthält:

Kohlensaures Kalium	72·53	p. C.
Kohlensaures Natrium	4·14	„
Chlorkalium	6·34	„
Schwefelsaures Kalium	5·91	„
Wasser, unlösliche Substanzen etc. .	10·08	„

Sie reiht sich den besten Producten der Schlempekohleraffinerie an und hat leicht Eingang gefunden.

Nach einer Mittheilung der Herren Professoren Dr. Landolt und Dr. Stahlschmidt [1]), welche im Auftrage der preussischen Regierung die besten Einrichtungen für Verarbeitung der Wollschweisslauge zu ermitteln berufen waren, werden in den Etablissements von Mehler zu Verviers, von G. Fernau & Co. zu Brügge, wie in der Fabrik von Werrotte in Lüttich die Wollschweisslaugen in besonders construirten Flammöfen unter Mitwirkung eines Exhaustors abgedampft und calcinirt.

Die gemauerte Verdampfpfanne des genannten Flammofens ist durch eine, dieselbe etwa in der Mitte der Quere nach durchziehende, bis 10 Cm. unter den Flüssigkeitsspiegel hinabreichende Scheidewand in zwei Theile getheilt. Der Exhaustor, an dem der Feuerung entgegengesetzten Ende des Ofens angebracht, saugt die Verbrennungsgase unter der Scheidewand, also durch die Flüssigkeit hindurch, und soll hierdurch eine erhebliche Ersparniss an Brennmaterial bewirkt werden. Nachdem die Lauge in diesem Ofen bis zur Syrupsdicke eingedampft ist, wird sie in einem daneben liegenden zweiten Ofen hin-

[1]) Landolt-Stahlschmidt, Dingl. pol. J. CCXV, 3.

übergelassen und calcinirt. Die am Schluss der Operation entwickelten brennbaren Gase entzünden sich und werden von diesem Moment an, nachdem man die Verbindung des zweiten Ofens mit dem Schornstein unterbrochen hat, in den ersten Ofen hinüber geleitet und dienen hier zur Unterstützung der Verdampfung. Nach beendeter Verbrennung wird die glühende Masse in einen gemauerten Behälter gezogen, in welchem sie drei Wochen verbleibt und während dieser Zeit ausglimmt. Die erhaltene rohe Potasche wird zum Theil zur Wäsche mit verwendet, zum Theil an die Raffinerie abgegeben.

Die Ausbeute an Wollschweiss ist eine verhältnissmässig grosse. Aus 100 Gewichtstheilen der gewöhnlichen Wollen werden etwa 15 Gewichtstheile des oben erwähnten calcinirten Rohproductes erhalten, welches $^1/_3$ seines Gewichtes an reiner Potasche liefert, so dass von letzterer 5 p. C. der Wolle erhalten werden.

Nach Balard's [1]) Notizen über die Producte aus Schafschweissasche producirten die Herren Maumené und Rogelet in ihren Fabriken zu Rheims und Elbeuf im Jahre 1867 150 Tons = 150 000 Kg reiner Potasche. Die Wollwäschereien von Rheims, Elbeuf und Fournier würden aber, wenn alle Waschwasser verarbeitet würden, 1 167 Tons = 1 167 000 Kg Potasche liefern können.

Ausser in Rheims und Elbeuf wird die Fabrikation von Schafschweissasche in Roubaix, Antwerpen und wie schon erwähnt, in Brügge, Verviers und, Lüttich betrieben. In Deutschland haben Hartmann & Hauers zu Hannover mit der Darstellung von Potasche aus Wollschweiss begonnen; dieselben arbeiten dort in zwei Fabriken.

Eine Combination, welche Paul Havrez [2]) angegeben hat, scheint die Gewinnung der Potasche aus Schafschweiss zu einer recht vortheilhaften gestalten zu wollen [3]). P. Havrez schlägt nämlich vor, den eingetrockneten Schafschweiss zur Blutlaugensalzgewinnung heranzuziehen und findet die Berechtigung hierzu in den darin enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen.

Er schlägt vor, die Menge derselben durch einen Zusatz von 50 Kg stickstoffhaltiger thierischer Abfälle (Leder, Horn oder dergl.) per 100 Kg Schafschweiss zu erhöhen. Die aus der geschmolzenen Masse gewonnene Potasche enthält 17·3 p. C. Cyankalium, entsprechend 19 p. C. Blutlaugensalz. Dies ist im Vergleich zu der Ausbeute der Blutlaugensalzfabriken, welche 1000 Kg Potasche mit 100 Kg thierischen

---

1) Balard, Rapport du Jury international par M. Mich. Chévalier. Paris 1868. 105.

2) Havrez, Moniteur scientifique. 1870. 120. — Wagn. Jahresb. 1870. 210.

3) Vergl. den Aufsatz über Cyanverbindungen von Dr. Emil Meyer. S. 284 des Berichtes.

Abfällen schmelzen und daraus 16 Kg Blutlaugensalz gewinnen, ein gutes Resultat; denn 50 Kg thierischer Abfälle anderer Potasche hinzugesetzt, würden bei gewöhnlicher Fabrikation nur 8 Kg Blutlaugensalz ergeben, sie geben hier 19 Kg, also 11 Kg mehr, welche demnach aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Wollschweisses entstanden sind. Da diese 11 Kg Blutlaugensalz unter anderen Verhältnissen einen Aufwand von 70 Kg thierischer Abfälle erfordert haben würden, welche einen Werth von etwa 6 Mark repräsentiren, so sind diese 6 Mark bei Verwendung von 100 Kg Schafschweiss zur Blutlaugensalzfabrikation als Gewinn zu betrachten; ausserdem, bemerkt Havrez, kommt die aus dem Fett des Wollschweisses bei dessen Verbrennung sich entwickelnde Hitze der Fabrikation in hohem Grade zu Gute. Leider kann der Gehalt des Schafschweisses an Potasche nur an denjenigen Orten verwerthet werden, wo durch eine ausgedehnte Wollindustrie grossartige Wollwäschereien entstanden sind; eine bei weitem grössere Menge Wolle wird in der Kleinindustrie verwandt, bei welcher ein Aufarbeiten der Waschwasser nicht mehr mit Vortheil ausführbar ist.

Eine grössere Entwickelung, weil bezüglich der Rohstoffe an Grenzen nicht gebunden, konnte die Fabrikation von Potasche aus schwefelsaurem Kalium nach dem Leblanc'schen Verfahren annehmen. Auch diese Fabrikation ist neueren Datums. F. Kuhlmann in Lille erwähnt im Bericht über den chemischen Theil der Londoner Industrieausstellung von 1862 [2]), dass nach obiger Methode das bei der Raffination der Schlempekohle als Nebenproduct gewonnene schwefelsaure Kalium theilweise verarbeitet wurde.

In Deutschland ist diese Fabrikation von der Firma des Verfassers [3]) im Jahre 1861 in den Grossbetrieb eingeführt worden. Anregung zu derselben gab auch hier das aus der Schlempekohle gewonnene, wegen seines Gehaltes an Cyanverbindungen schwer verkäufliche schwefelsaure Kalium, welches neben dem in den Seifenfabriken der Nachbargegenden bei Verwendung russischer Asche abgeschiedenen schwefelsauren Kalium längere Zeit hindurch den Rohstoff für diese Fabrikation bildete. Die grössere Flüchtigkeit der Kaliumsalze im Vergleich zu derjenigen der correspondirenden Natriumsalze beim Schmelzprocesse bot anfangs mancherlei Schwierigkeiten; waren doch diese Verluste wegen des hohen Preises der Kaliumsalze ausserordentlich viel schwerer wiegend als diejenigen der Sodafabrikation; ausserdem musste dem Umstand Rechnung getragen werden, dass bei der Fabrikation der Potasche nach dem Leblanc'schen Process keine

[1]) Kamrodt, Hugo Fleck, Fabrikation chemischer Producte von thierischen Abfällen. Braunschweig bei Friedr. Vieweg u. Sohn. 1862.

[2]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 56.

[3]) Vorster & Grüneberg in Kalk bei Cöln.

Mutterlaugen abgeschieden werden dürfen; die Schwefelverbindungen, welche bei der Sodafabrikation in den Mutterlaugen beseitigt werden, mussten hier direct aus den Laugen entfernt werden. Schliesslich aber gelangte man dennoch, zumal durch Carbonisirung der Laugen, zu zufriedenstellenden Resultaten, und augenblicklich hat die Fabrikation von Potasche aus schwefelsaurem Kalium eine grosse Ausdehnung gewonnen. Die anfänglich benutzten oben erwähnten Rohstoffe reichten bald nicht aus, den Bedarf für die künstliche Potasche zu decken, man musste sich nach anderen Quellen für schwefelsaures Kalium umsehen.

Der Gedanke, die im Stassfurter Kalisalzlager neben Chlorkalium in Form von schwefelsaurem Magnesium (Kieserit) vorkommende Schwefelsäure auf das Kalium zu übertragen, d. h. durch Wechselwirkung zwischen Chlorkalium und schwefelsaurem Magnesium ein für die Potaschefabrikation brauchbares schwefelsaures Kalium herzustellen, lag nahe. Viele dahin gerichtete Versuche führten immer nur auf Doppelsalze von schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium, welche durch wiederholte Raffinationen zwar zum Theil zerlegt wurden und an schwefelsaurem Kalium reichere Producte lieferten, aber die erhaltenen Resultate waren doch nie ganz zufriedenstellende. Das angestrebte Ziel wurde schliesslich 1862 vom Verfasser durch Einführung von 1 Mol. Chlorkalium in das aus gleichen Mol. Kalium- und Magnesiumsulfat bestehende Doppelsalz erreicht.

Die Grundzüge dieses Verfahrens [1]), welches mannichfache Phasen zu durchlaufen hatte und unter grossen Opfern in den Stassfurter Werken der Firma zur Ausbildung gelangte, waren:

1. Bildung eines Doppelsalzes aus schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium durch Einwirkung einer heissen Lösung von schwefelsaurem Magnesium (Kieserit) auf Chlorkalium nach folgender Reaction:

$$3\,KaCl + 2\,MgSO_4 = MgSO_4,\ Ka_2SO_4 + KaCl,\ MgCl_2.$$

2. Zerlegung des zuerst angeführten Doppelsalzes, indem man dessen heisse Lösung auf Chlorkalium einwirken liess oder das ungelöste Doppelsalz mit einer kalten Chlorkaliumlösung macerirte, nach folgender Gleichung:

$$Ka_2SO_4,\ MgSO_4 + 3\,KaCl = 2\,Ka_2SO_4 + KaCl,\ MgCl_2.$$

3. Zerlegung des gebildeten künstlichen Carnallits ($KaCl, MgCl_2$) durch Raffination oder Maceration mit kaltem Wasser.

Bei Aufwand von 3 Mol. Chlorkalium und 1 Mol. Magnesiumsulfat erhielt man daher als Endproducte 1 Mol. Kaliumsulfat, 1 Mol. Magnesiumchlorid und 1 Mol. Kaliumchlorid zurück.

---

[1]) Vergleiche hinsichtlich der hier besprochenen Reactionen auch den Aufsatz von Dr. A. Frank, Seite 366 dieses Berichtes.

Das wiedergewonnene Chlorkalium ging stets auf's Neue in den Kreislauf über und nur das Chlormagnesium wurde eliminirt. Dies letztere Salz war es, welches die rasche und genaue Zerlegung der aufeinander wirkenden Salze sehr beeinträchtigte. Auf ähnliche Schwierigkeiten ist Balard [1]) bei der Zerlegung des Chlornatriums durch Magnesiumsulfat, welche in der Kälte vor sich geht, gestossen; auch hierbei giebt das entstehende Magnesiumchlorid zu unerfreulichen Complicationen des Processes Veranlassung.

Das nach dem soeben beschriebenen Verfahren erzeugte Kaliumsulfat wurde als feines Krystallmehl gewonnen und war von vortrefflicher Reinheit. Es gab bei der Ueberführung in Kaliumcarbonat nach dem Leblanc'schen Processe eine eben so reine, namentlich natronfreie Potasche. Leider war die Methode bei hohen Chlorkaliumpreisen wegen des bei den beschriebenen Umsetzungen unausbleiblichen grösseren Chlorkaliumverlustes der Zersetzung des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure gegenüber nicht rentabel. Da wo letztere wohlfeil ist und für Salzsäure hohe Preise erzielt werden, wie dies bei der in der Umgegend Stassfurts bestehenden ausgedehnten Zuckerindustrie der Fall ist, wird man jedenfalls der Zerlegung des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure den Vorzug geben. Es wurde daher das erstere Verfahren seiner Zeit zu Gunsten des letzteren aufgegeben. Später ist dasselbe von zwei Firmen: Andrae & Grüneberg in Stettin und Wünsche & Göring in Leopoldshall vielleicht unter veränderten Bedingungen wieder aufgenommen, von letzterer Firma jedoch bereits wieder aufgegeben worden.

Für die Umwandlung mittelst Schwefelsäure eignet sich das ziemlich natronfreie und bereits 10 bis 12 p. C. Kaliumsulfat enthaltende Chlorkalium der Schlempekohleraffinerie am besten. Dass auch das aus dem Kelp bei der Jodbereitung gewonnene schwefelsaure Kalium zu den Rohstoffen der Potaschefabrikation zählt, sei nebenbei erwähnt.

Bei der Sodafabrikation hat man vorzüglich auf reine Rohstoffe, möglichst reines Calciumcarbonat und möglichst aschenfreie Kohle zu achten, weil verunreinigende Substanzen, sofern sie mit dem Alkali unlösliche Verbindungen eingehen, die Ausbeute an Soda verringern; die nämlichen Verhältnisse, nur in noch erhöhtem Maasse, sind bei der Potaschefabrikation zu berücksichtigen, da etwaige Verluste hier grössere Werthe repräsentiren. Wo dies angeht, wird daher die Reductionskohle vor der Verwendung einer Aufbereitung — Setzverfahren — unterworfen.

Das Schmelzen des schwefelsauren Kaliums mit Kalk und Kohle wird wie bei dem Leblanc'schen Sodaprocess ausgeführt; man hat besonders eine zu hohe Temperatur des Schmelzraumes zu vermeiden. Das Auslaugen,

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 31.

das Schmelzen, das Carbonisiren und Eindampfen der Laugen, das Abscheiden von etwa unzerlegtem Kaliumsulfat bei dem Abdampfen und das Calciniren des Endproductes sind bekannte Operationen. Bei sehr stickstoffreicher Reductionskohle, z. B. bei der englischen Sunderlandkohle, wird beim Potascheschmelzprocess gelbes Blutlaugensalz erzeugt und zwar im letzteren Falle in solcher Menge, dass die Gewinnung desselben sich bezahlt macht.

Das Blutlaugensalz scheidet sich beim Eindampfen der carbonisirten Lauge auf 50° B. mit dem in den Laugen noch enthaltenen unzersetzten schwefelsauren Kalium ab und kann aus diesem durch Auslaugen mit heissem Wasser ausgezogen werden; ein zweimaliges Umkrystallisiren verwandelt das Product in schöne Handelswaare, von welcher etwa 1 p. C. der erzeugten Potasche gewonnen wird. Die Herren Andrae & Grüneberg sowie die chemische Fabrik Pommerensdorf fabriciren auf diese Weise Blutlaugensalz als Nebenproduct; die erstere Firma ist mit dieser Gewinnung zuerst vorgegangen. — Bei Verwendung westphälischer oder schlesischer Kohle, welche arm an Stickstoff sind, wird eine nur geringe Menge Blutlaugensalz gebildet, so dass die Gewinnung desselben nicht mehr lohnend ist [1].

Der höhere oder geringere Stickstoffgehalt verschiedener Kohle zeigt sich namentlich auch bei der Verwendung derselben zu der Leuchtgasfabrikation; erfahrungsmässig liefert die englische Gaskohle hierbei weit bedeutendere Mengen von Ammoniakverbindungen als die den schlesischen oder westphälischen Revieren entstammende Kohle.

Die aus schwefelsaurem Kalium dargestellte Potasche ist sehr rein; sie enthält durchschnittlich 92 bis 93 p. C. kohlensaures Kalium und als Verunreinigungen 2 bis 3 p. C. Soda, 2 p. C. Chlorkalium, sowie 1 bis 2 p. C. schwefelsaures Kalium. Sie ist wegen dieser Reinheit im Vergleich zu russischer Potasche, welche nur 68 bis 70 p. C. kohlensaures Kalium enthält, sehr geschätzt.

---

[1]) Vergl. auch den Aufsatz von Dr. E. Meyer über Cyanverbindungen. S. 283 des Berichtes.

Folgende Zusammenstellung der im Handel vorkommenden vornehmlichsten Potaschesorten ist vielleicht geeignet, ein Bild von der verschiedenen Güte derselben zu geben.

Ursprung der Potasche	Qualität	Kohlensaures Kalium + Kaliumhydrat berechnet als kohlensaures Kalium	Kohlensaures Natrium	Schwefelsaures Kalium	Chlorkalium	Analytiker
Amerikanische Potasche .	1	104·4	1·4	4·0	2·0	F. Mayer
„ „	2	71·2	8·2	16·1	3·6	Derselbe
Amerikanische Perlasche .	—	71·3	2·3	14·3	3.6	Payen
Toscanische Potasche . .	—	74·1	3·0	13·4	0·9	Derselbe
Illyrische „	—	89·3	0·0	1·2	9·5	H. Grüneberg
Russische „	—	69.6	3·0	14·1	2·0	Payen
Siebenbürger „	—	81·2	6·8	6·4	0·6	H. Grüneberg
Ungarische Hausasche . .	—	44·6	18·1	30·0	7·3	Derselbe
Galizische Potasche . . .	—	46·9	3·6	29·9	11·1	Derselbe
Raff. Schafschweissasche .	—	72·5	4·1	5·9	6·3	Derselbe
Französische Rübenasche	1	90·3	2·5	2·8	3·4	Derselbe
„ „	2	80·1	12·6	2·5	3·4	Dénimal
Deutsche Potasche. . . .	1	92·2	2·4	1·4	2.9	H. Grüneberg
„ „	2	84·9	8.2	2·8	3·5	H. Grüneberg

Der geringe Gehalt einiger Potaschen, namentlich der Rübenpotasche, an phosphorsaurem Kalium ist in dem angegebenen Gehalt an kohlensaurem Kalium enthalten.

Nach einer ziemlich zuverlässigen Schätzung werden in Deutschland augenblicklich nach dem Leblanc'schen Verfahren 7 250 000 Kg hochgradiger Potasche dargestellt. Es ist nicht zweifelhaft, dass diese Potasche im Verein mit der aus Schlempekohle fabricirten die russische Potasche immer mehr verdrängen wird. In Russland sind die Productionskosten der Potasche seit Aufhebung der Leibeigenschaft von Jahr zu Jahr gestiegen, die Production ist in demselben Grade eine immer geringere geworden, wie dies die folgende Exportliste der russischen Häfen aus den letzten 10 Jahren in Zahlen deutlich nachweist.

Potascheexport aus Russland 1864 bis incl. 1873.

1864	672 184	Pud	=	11 010 910	Kg
1865	599 273	„	=	9 816 570	„
1866	549 518	„	=	9 001 544	„
1867	582 680	„	=	9 544 764	„
1868	533 667	„	=	8 741 892	„
1869	479 698	„	=	7 857 835	„
1870	588 197	„	=	9 635 137	„
1871	488 330	„	=	7 999 236	„
1872	340 003	„	=	5 569 392	„
1873	338 208	„	=	5 540 035	„
Summa	5 171 758	Pud	=	84 717 315	Kg
Durchschnitt pro Jahr	517 176	Pud	=	8 471 732	Kg

Der Export Russlands, welcher im Jahre 1864 noch 11 010 710 Kg betrug, ist im Jahre 1873 auf 5 540 016 Kg, also bis auf etwa die Hälfte, heruntergegangen.

Eine noch grössere Reduction finden wir bei der amerikanischen Asche.

Die New-Yorker Exportlisten [1]) der letzten 10 Jahre gestalten sich wie folgt:

1864	5868	Fass à 325 Kg	=	1 907 100	Kg
1865	8033	„ „ „	=	2 610 725	„
1866	3052	„ „ „	=	991 900	„
1867	3330	„ „ „	=	1 082 225	„
1868	3064	„ „ „	=	995 800	„
1869	3186	„ „ „	=	1 035 450	„
1870	2325	„ „ „	=	755 625	„
1871	1905	„ „ „	=	619 125	„
1872	1832	„ „ „	=	595 400	„
1873	1194	„ „ „	=	388 050	„

Es ist der Export der amerikanischen Potasche danach innerhalb der letzten 10 Jahre von 1 907 100 Kg auf 388 050 Kg, also auf etwa ein Drittel, gesunken.

---

[1]) Der Export der amerikanischen Asche, zum Theil aus Steinasche, zum Theil aus Perlasche bestehend, setzte sich im Jahre 1873 zusammen aus $^1/_7$ der Fässerzahl an Perlasche und $^6/_7$ der Fässerzahl an Steinasche. Die Perlaschefässer enthalten im Durchschnitt 175 Kg, die Steinaschefässer desgleichen 350 Kg. Aus diesem Verhältniss wurde das exportirte Gewichtsquantum berechnet.

Diese Ausfälle mussten gedeckt werden und dies ist unzweifelhaft durch die Darstellung künstlicher Potaschen in Deutschland, Frankreich, England etc. geschehen.

Der Umfang der jetzigen Potascheindustrie lässt sich im Grossen und Ganzen durch folgende Zahlen veranschaulichen. Der Berichterstatter hat dabei die vorhandenen statistischen Notizen, und wo diese fehlen, eigene Schätzungen zu Grunde gelegt. Es werden alljährlich producirt an:

1. Holzasche.	
Russland, Canada, Ver. Staaten v. Nordamerika, Ungarn, Galizien	20 000 000 Kg.
2. Rübenasche.	
Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich .	12 000 000 „
3. Künstliche Potasche aus schwefelsaurem Kalium.	
Deutschland, Frankreich, England	15 000 000 „
4. Schafschweissasche.	
Frankreich, Belgien, Deutschland, Oesterreich	1 000 000 „
Summa	48 000 000 Kg

Potasche.

Diese Verhältnisse verglichen mit denjenigen vor 20 Jahren, zu welcher Zeit ausschliesslich Holzasche zur Verwendung kam und die russische Potasche den Markt beherrschte, zeigen, dass die Potascheindustrie gegenwärtig in einer vollständigen Umwälzung begriffen ist. Das aus Holzasche dargestellte Quantum Potasche beträgt kaum noch die Hälfte der ganzen Production; es nimmt von Jahr zu Jahr ab, und die Zeit, wo Holzasche ganz vom Markte verschwinden wird, dürfte nicht mehr fern sein. Die letztere ist zunächst von der Rübenpotasche, welche als stetes Nebenproduct der Rübenzuckerfabrikation zu sehr billigen Preisen in den Handel gebracht werden kann und bei dem Raffiniren anderweitige werthvolle, die Fabrikationskosten reichlich deckende Nebenproducte (Chlorkalium, Soda etc.) liefert, verdrängt worden und eine noch grössere Bedeutung hat jetzt die Fabrikation der Potasche aus Kaliumsulfat erlangt, welche den sichersten Stützpunkt in dem vorläufig unerschöpflichen Vorrathe des Stassfurter Steinsalzlagers an Kaliumverbindungen findet. Für die Rübenpotasche liegt der Schwerpunkt im nördlichen Frankreich, für die künstliche Potasche aus Kaliumsulfat naturgemäss in Deutschland, welches schon heute das die meiste Potasche producirende Land ist.

Ueber die neuesten Fortschritte in der Ausnutzung der Mutterlaugen in den Salzgärten.

Von **A. Wurtz**,
Professor der Chemie an der Ecole de Médecine zu Paris.

Aus dem Französischen von **A. Oppenheim.**

Das Meerwasser ist eine unerschöpfliche Quelle von Salzen, welche die Industrie seit Jahrhunderten ausnutzt und von denen weitaus das wichtigste das Kochsalz oder Chlornatrium ist. Bekanntlich werden in den Ländern des Südens grosse Bodenflächen vorbereitet, um das Meerwasser aufzunehmen, welches sich durch freiwillige Verdunstung concentrirt und das Salz absetzt.

Sehr häufig sind die „Salzgärten" an der West- und Südküste Frankreichs. Wenn der grösste Theil des Kochsalzes sich in Krystallen auf den Tennen (*aires*) oder Salzböden (*tables salantes*) ausgeschieden hat, denen man das Meerwasser zugeführt hatte, so hinterbleibt eine Mutterlauge, in welcher sich die sparsamer vorhandenen Salze, vor Allem das schwefelsaure Magnesium, Chlormagnesium und Chlorkalium, concentriren. Dieselben sind natürlich von Chlornatrium begleitet, mit welchem jene Mutterlauge gesättigt ist. Die Industrie ist bekanntlich dahin gelangt, diese Mutterlaugen auf schwefelsaures Natrium und Chlorkalium zu verarbeiten. Den ersten Anstoss zu dieser Industrie verdankt man den einsichtsvollen und andauernden Bemühungen des Hrn. Balard, welcher sich seit der bereits weit zurückliegenden Zeit (1826), in welcher er das Brom entdeckte, unablässig mit dieser Frage beschäftigt hat. Heute ist die Industrie der Meeresmutterlaugen endgültig und auf solider Basis begründet, da sie einen ausreichenden Gewinn abwirft. Aber seit den ersten herumtastenden Versuchen bis zu den Enttäuschungen der jüngsten Zeit, wie gross sind die Umwandlungen gewesen, welche sie erfahren hat! Der von Hrn. A. W. Hofmann [1]) im Jahre 1863 veröffentlichte Bericht über die Londoner

---

[1]) Reports by the Juries, 48.

Ausstellung giebt die Geschichte der ersten Versuche und anfänglichen Fabrikationsmethoden, sowie das Verfahren des Hrn. H. Merle, welches den Namen der *méthode à vingt-huit degrés* führt. Wir wollen dieselbe hier nochmals kurz zusammenfassen.

Das Wasser bleibt auf den Salzböden, bis es die Concentration von 28° B. angenommen hat. Es wird darauf während der Salinencampagne in grossen Reservoirs aufbewahrt. Von dort führt man es in Carré'sche Eisapparate über, wo es einer Kälte von 18° ausgesetzt wird. Bei dieser Temperatur setzt die Flüssigkeit schwefelsaures Natrium ab, welches durch doppelte Zersetzung aus dem schwefelsauren Magnesium und Chlornatrium entstanden ist. Hierauf concentrirt man die Mutterlauge in Abdampfkesseln über freiem Feuer bis zu 36° B. Während dieser Concentration setzt sich Kochsalz im Zustande der feinsten Vertheilung ab. Beim Austritt aus den Abdampfkesseln lässt man die Lauge erkalten, wodurch die Ausscheidung eines Doppelsalzes von Chlorkalium und Chlormagnesium veranlasst wird. Durch Waschen mit kaltem Wasser spaltet sich dieses Salz in Chlormagnesium, welches sich auflöst, und Chlorkalium, welches im festen Zustande zurückbleibt und durch Centrifugen von der Mutterlauge befreit wird.

Diese Methode hatte einen doppelten Vortheil. Die Substanz, von welcher man ausgeht, eine Lauge von 28° B., ist in allen Salinen reichlich vorhanden. Ausserdem ging die Arbeit regelmässig und ausgiebig von Statten, denn die Möglichkeit, vermittelst des Carré'schen Apparates die richtige Abkühlung zu erlangen, gestattete bei dem stets vorhandenen Ueberschuss von Kochsalz die Abscheidung fast der ganzen Menge schwefelsauren Natriums, welches sich bilden kann. Allerdings erforderte die Concentration in Abdampfkesseln eine bedeutende Menge Brennmaterial, aber dieser Kostenaufwand wurde durch den Werth der Producte mehr als gedeckt. Vor zehn Jahren belief sich der Preis des Chlorkaliums auf 60 Frcs. pr. 100 Kg und die Ausbeutung der Mutterlauge fand unter günstigen Bedingungen statt. Es fehlte wenig, und die Entdeckung der Stassfurter Salzlager hätte diese Industrie für immer zu Grunde gerichtet, da mit einem Male der Preis des Chlorkaliums auf 25 Frcs. herabsank. Aber die Begründer der neuen Industrie liessen sich nicht entmuthigen; sie verdoppelten ihre Anstrengungen und gelangten dahin, die Concurrenz zu ertragen, indem sie in die früheren Methoden verschiedene Verbesserungen einführten, die wir jetzt zu beschreiben haben.

Methode zu Giraud: Seit zwei Jahren wendet man auf der Saline zu Giraud in La Camargue ein neues Verfahren an, welches in glücklicher Form die früheren Methoden von Hrn. Balard und von Hrn. Merle vereinigt. Der letzteren entlehnt sie das Princip der künstlichen Abkühlung, der ersteren die freiwillige Verdunstung bis

zu einer Concentration von 35°. Zur Gewinnung des schwefelsauren Natriums und Chlorkaliums aus der Mutterlauge verfährt Hr. Merle heute in Giraud wie folgt:

Das Wasser bleibt auf dem natürlichen Boden nur, bis das Araeometer 27° anzeigt. Um Verluste durch Einsickern der Flüssigkeit zu vermeiden, lässt man alsdann das Wasser zunächst in Behälter abfliessen, deren Boden festgestampft ist, und endlich auf cementirte Salzböden. Es stehen 50 Ha gestampfter und 15 Ha cementirter Boden zur Verfügung. Zwischen 32·5° und 35° setzt die Mutterlauge während des Sommers ein Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und Kochsalz ab, welches man gemischtes Salz (*sel mixte*) nennt. Am Ende der Campagne wird letzteres in die Lagerhäuser abgeführt. Die nunmehr 35° zeigende Mutterlauge lässt man in mehrere grosse cementirte Behälter von je 25 000 cbm Inhalt einfliessen. Je nach Bedürfniss verwendet man nun das gemischte Salz zur Darstellung von schwefelsaurem Natrium, während man die Mutterlauge auf Chlorkalium verarbeitet.

Fabrikation des schwefelsauren Natriums. Das gemischte Salz wird in Wasser gelöst und die Lösung auf — 3° oder — 4° in Carré'schen Apparaten abgekühlt. Bei dieser Temperatur ist die Fällung des Natriumsulfats nahezu vollständig. Zwei Carré'sche Maschinen, welche jede in der Stunde das Kälteäquivalent von 500 Kg Eis hervorbringen, reichen hin, um in 24 Stunden 25 bis 30 Tonnen schwefelsauren Natriums (Hydrat) zu liefern.

Der Gang des Apparats ist continuirlich; die Lösung des gemischten Salzes fliesst an der einen Seite zu, wird bei der Berührung mit den Röhren der Carré'schen Maschine, um die sie methodisch herumfliesst, von der Kälte getroffen und tritt endlich am anderen Ende des Apparats, ihres Natriumsulfats beraubt, wieder aus, um entfernt zu werden, nachdem sie ihre niedrige Temperatur an neue Mengen Lösung abgegeben hat, welche in den Apparat eintreten.

Das schwefelsaure Natrium, welches durch die Kälte gefällt worden ist, wird in dem Maasse als es sich ausgeschieden hat durch eine Schaufel entfernt und in grosse Gefässe von Eisenblech geschoben, welche etwa 5 m Höhe haben. Hier unterwirft man es einem systematischen Waschprocess, indem man tropfenweise reines Wasser darauf fallen lässt, welches die Mutterlauge hinwegnimmt. So wird es von ausserordentlicher Reinheit erhalten. Die ganze Arbeit wird durch Maschinen besorgt, so dass die zur Verwendung kommende Menschenkraft auf ein Minimum reducirt ist.

Fabrikation des Chlorkaliums. Die Lauge von 35°, welche in den cementirten Reservoirs aufbewahrt wird, bleibt dort, bis unter

dem Einfluss der ersten Kälte ein Theil des Magnesiumsulfats auskrystallisirt ist. Bekanntlich wurde bei einer der Methoden, welche Hr. Balard erdacht hat, das Magnesiumsulfat in ähnlicher Weise entfernt, indem man die Mutterlauge während des Winters auf flachen Böden ausbreitete. Reines schwefelsaures Magnesium wurde auf diese Weise in grosser Menge erhalten, aber gleichzeitig verlor man eine erhebliche Menge Mutterlauge durch Einsickern, während kostspielige Handarbeit erforderlieh war. Diese Mängel werden bei der neuen Methode vermieden, da sie einer so vollständigen Entfernung des schwefelsauren Magnesiums nicht bedarf, wie die ältere. Man lässt die Ausscheidung des schwefelsauren Magnesiums also während des Winters in den Reservoirs selbst vor sich gehen und engt die Mutterlauge, wenn sie hinreichend davon befreit ist, durch Verdampfung in Kesseln ein, bis die kochende Flüssigkeit 36° B. anzeigt. Bei dieser Concentration tritt eine Unbequemlichkeit auf, insofern alles, was noch an schwefelsaurem Magnesium vorhanden ist, als wasserfreies Salz gleichzeitig mit einer gewissen Menge Chlornatrium niederfällt. Diese Niederschläge stören die rasche Verdampfung und sind überdies eine Quelle von Verlusten, weil sie beim Ablassen mit Mutterlauge getränkt bleiben. Man begegnet diesem Uebelstande durch einen sehr klug erdachten mechanischen Process. Die Flüssigkeit wird in einem Ofen, dem sogenannten Porion'schen Ofen, dessen Construction die grösstmögliche Ausnutzung des Brennmaterials anstrebt, concentrirt und dann in die Abdampfkessel gebracht, in welchen der Absatz stattfinden soll. Diese Abdampfkessel sind grosse flache Eisenblechgefässe, welche oben rechtwinklig sind, deren Seitenwände sich jedoch nach unten gegeneinander neigen, so dass der Boden zusammengezogen wird und eine parabolische Form annimmt. Dort setzt sich der Niederschlag während des Abdampfens ab und von dort wird er mechanisch entfernt. Eine Schraube, die bis auf den Boden dieser parabolischen Rinne hinabgeht, führt ihn durch ihre Drehung bis an den Rand des Abdampfkessels, wo er von einer Schaufel in Empfang genommen und hinausgeworfen wird. Das Verdampfen wird nicht durch directes Feuer, sondern durch überhitzten Wasserdampf bewerkstelligt. Der letztere wird durch eine Anzahl von Schlangenröhren zugeführt, welche in der Flüssigkeit hängen und dieselbe bis zum lebhaften Aufsieden erhitzen. Diese Schlangenröhren bedecken sich während des Verdampfens mit Schlamm; um sie davon zu reinigen, werden sie von Zeit zu Zeit herausgenommen und in kaltes Wasser getaucht. Der Schlamm geht nicht verloren. Er ist ein Gemenge von wasserfreiem schwefelsauren Magnesium und Chlornatrium, also einer Art gemischten Salzes (*sel mixte*), welches wiederum in die Fabrikation eintritt, nachdem man es aufgelöst und mit mehr Kochsalz versetzt hat, um ihm so die Zusammensetzung des Gemenges zu geben, aus welchem durch Kälte das schwefelsaure Natrium gefällt wird.

Die Lauge, welche aus den Abdampfkesseln austritt und während des Kochens 36° B. anzeigt, wird in Krystallisationsgefässe geleitet, wo sie beim Abkühlen ein Doppelsalz aus Chlorkalium und Chlormagnesium absetzt. Sie fliesst in regelmässiger Weise um Schlangenröhren, durch welche ein Strom von kaltem Wasser rinnt. Ein System von Schraube und Schaufel, wie es in den Abdampfgefässen zur Anwendung kommt, führt auch hier das Doppelsalz in dem Maasse als es sich bildet aus den Werkstätten in grosse Eisenblechgefässe von 5 m Höhe über, denjenigen ähnlich, welche zur Aufnahme und zum Auswaschen des schwefelsauren Natriums dienen. Die letzte Mutterlauge enthält nunmehr Chlormagnesium und würde eine reichliche Quelle von Magnesia abgeben, wenn die Anwendung dieser Base in der Industrie Verbreitung finden sollte. Man könnte es auch auf Salzsäure verarbeiten, wenn der Preis derselben sich steigerte. In dieser Mutterlauge concentrirt sich auch das Brom. Nichts würde leichter sein, als grosse Mengen dieses Elements daraus zu gewinnen.

Es wird sich jedoch gleich zeigen, welchen Vortheil Hr. Merle aus dieser letzten Mutterlauge, welche heute keinen Werth besitzt, zu ziehen gewusst hat, um in die Fabrikation des Chlorkaliums eine letzte Vervollkommnung einzuführen.

Wenn man das Doppelchlorid des Kaliums mit Magnesium einmal erhalten hat, so lässt sich dasselbe, wie oben bereits erwähnt wurde, durch kaltes Wasser mit Leichtigkeit zersetzen. Der Rückstand dieser Behandlung, das Chlorkalium, wird gewaschen und in einer Centrifuge getrocknet. Für den industriellen Gebrauch ist es hinreichend rein, obgleich es ungefähr 15 p.C. Chlornatrium und etwas Sulfat enthält. In seiner Fabrik von Salindres bei Alais benutzt Hr. Merle dasselbe zur Darstellung von Kaliumchlorat. Für diesen Zweck wird es mit dem Product der Einwirkung des Chlors auf Kalkmilch gemischt und zum Sieden erhitzt.

Letzte Vervollkommnungen in der Fabrikation des Chlorkaliums. Die eben beschriebene Methode, welche selbst bei dem heutigen Preise des Chlorkaliums noch lohnend ist, leidet an einigen Uebelständen. Zunächst ist sie mit Zeitverlust verbunden. Man ist genöthigt abzuwarten, bis sich das schwefelsaure Magnesium während des Winters abgesetzt hat. Zweitens veranlasst sie den Ansatz von Schlamm, welcher eine gewisse Menge Mutterlauge, also Kali, zurückhält. Drittens verlangt sie angesichts der gegenwärtigen Kohlenpreise einen zu grossen Aufwand an Brennmaterial.

Die letzte Vervollkommnung, welche Hr. Merle in die Fabrikation eingeführt hat, erlaubt es, diese Uebelstände zu beseitigen. Sie besteht darin, die heisse Mutterlauge von 35°, in welchem Zustande sie sich auch befinde, sowohl vor wie nach dem theilweisen Ab-

satz des Magnesiumsulfats mit einer kochenden Lösung von Chlormagnesium zu mischen. Aus dieser Mischung, welche man in besonders dafür hergerichteten Gefässen bereitet, schlägt sich augenblicklich ein Absatz von Magnesiumsulfat und Kochsalz nieder. Die heisse Mutterlauge, die von diesem Absatze getrennt wird, führt man in Krystallisationsgefässe über, wo sie durch Abkühlung das Doppelchlorid aus Kalium und Magnesium absetzt, welches dann auf gewöhnliche Weise zerlegt wird.

Das ist die Modification, welche erst vor ganz Kurzem in den Fabrikationsgang eingeführt worden ist, dessen man sich seit zwei Jahren in Giraud bedient. Ihr verdankt man eine bedeutende Ersparniss an Brennmaterial und Handarbeit; auch haben die lästigen Niederschläge während der Verdunstung, welche einen erheblichen Kaliverlust bedingten, vollkommen aufgehört. In Zukunft wird sie ohne Zweifel erlauben, die Production zu verdoppeln, welche in jedem der beiden letzten Jahre 4000 Tonnen schwefelsaures Natrium und 1000 Tonnen Chlorkalium betragen hat.

Die angeführten Zahlen beweisen, dass die Salinen des Südens eine ergiebige Quelle von schwefelsaurem Natrium und Chlorkalium werden könnten, wenn die in Giraud benutzten Methoden auch anderweitig angewandt würden. Dennoch darf man in dieser Hinsicht keine übertriebenen Hoffnungen hegen. Gewiss ist das Meer ein unerschöpfliches Reservoir von Salzen, und man könnte ungeheure Mengen von schwefelsaurem Natrium und Chlorkalium daraus gewinnen, trotz des geringen Verhältnisses, in welchem diese Salze darin vorkommen, wenn ihre Fabrikation nicht nothwendigerweise begrenzt wäre durch die gleichzeitige Gewinnung des Kochsalzes selbst, welche nicht bis ins Unendliche gesteigert werden kann.

Trotz dieser Einschränkung bleibt die Industrie der Mutterlaugen des Meersalzes eine schöne Errungenschaft des wissenschaftlichen Strebens der Neuzeit und ein seltenes Beispiel von der Macht des Erfindungsgeistes, wenn Kenntniss ihm zur Führung und Ausdauer zur Stütze dienen.

Auszeichnungen für Producte der Kali-Industrie auf der Wiener Weltausstellung.

Ehrendiplom.

Deutsches Reich.

Frank, Dr. Adolf	*Stassfurt.*		Fabrikation von chemischen Producten und Kalisalzen.

Frankreich.

Merle, Henri	*Alais.*		Fabrikation von chemischen Producten.

Fortschrittsmedaille.

Deutsches Reich.

Vorster & Grüneberg	*Kalk bei Köln*	[13]	Gewinnung von Potasche aus Chlorkalium.

Frankreich.

Lefèbvre, A.	*Corbehem (Pas de Calais)*	[168 Sp.]	Chemische Producte, Verbesserungen in der Gewinnung von Kalisalzen.
Ministerium der Marine			Entwickelung der Seesalzindustrie.
Robert de Massy, L.	*Rocourt*	[181 Sp.]	Chemische Producte, Verbesserungen in der Gewinnung der Kalisalze.

Verdienstmedaille.

Belgien.

Wérotte, A., Wérotte & Passenbronder	*Lüttich und Andrimont*	[46]	Potasche und Kalisalze.

Deutsches Reich.

Andrae & Grüneberg	*Stettin*	[4]	Kalisalze.
Chemische Fabriken in Harburg-Stassfurt	*Harburg-Stassfurt*	[12]	Kali- und Natronsalpeter
Kühnemann, H.	*Kahla*	[59]	Kalium und Natrium.
Müller, Friedrich	*Leopoldshall (Anhalt)*	[6]	Chemische Producte.
Stassfurter chemische Fabrik	*Stassfurt*	[32]	Kalium- und Magnesiumpräparate.
Vereinigte chemische Fabriken	*Leopoldshall*	[33]	Verarbeitung von Abraumsalzen.
Wüstenhagen & Co.	*Hecklingen*	[30]	Kalium- und Magnesiumpräparate.

Oesterreich.

Actiengesellschaft für Spiritus- und Potaschefabrikation	*Brüx (Böhmen)*	[2]	Spiritus und Potasche.
Gesellschaft: Kalibergbau- und Salinenbetriebs-G. Kalusz	*Wien*	[26]	Kalisalze.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

Dürre, M.	*Sudenburg*	[16]	Potasche.
Lindenmann, G. & Co.	*Stassfurt*	[1]	Kalisalze.
Loefasz, N. F.	*Stassfurt*	[29]	Kalisalze.
Rhodius, Gustav	*Linz (Rheinprovinz)*	[68]	Kali- u. Natronbicarbonat.
Wünsche & Göring	*Stassfurt*	[34]	Kalisalze.

Italien.

Landwirthschaftlicher Verein	*Syracus*	[53]	Salpeter.

Oesterreich.

Actiengesellschaft für Spiritus- und Potaschefabrikation	*Kolin (Böhmen)*	[1]	Kalisalze.
Brosche, C. A.	*Libsic (Böhmen)*	[7]	Kalisalze.

Ungarn.

Schönborn-Buchheim, Graf, Domäne Munkacs	,	[11]	Potasche, Alaun, Alaunerde.

Vergl. auch die Auszeichnungen für „Soda-Industrie".

Die Soda-Industrie.

Von **H. Landolt,**
Professor der Chemie am Polytechnicum in Aachen.

Die Fortschritte, welche die Sodaindustrie im letztverflossenen Decennium gemacht hat, sind im Grossen und Ganzen betrachtet, nicht so durchgreifender Art, wie sie viele andere Gebiete der chemischen Technik aufzuweisen vermögen. Der altbewährte Leblanc'sche Sodaprocess hat durch eine Reihe guter Arbeiten Bereicherungen erfahren, welche zu einer genaueren Kenntniss der in den verschiedenen Phasen desselben auftretenden chemischen Reactionen führten, man hat an Apparaten Verbesserungen angebracht und endlich die Ursachen der Fabrikationsverluste näher erkennen gelernt. Andere Methoden, das Kochsalz in Natriumcarbonat umzuwandeln, sind in grosser Zahl theils neu vorgeschlagen, theils vervollkommnet worden, aber unter sämmtlichen derselben befindet sich bloss eine, der Ammoniaksodaprocess, welche in den letzten Jahren zur wirklichen Einführung in die Industrie gelangt ist und bis zu einem gewissen Grade mit dem Leblanc'schen Verfahren in Concurrenz treten kann. Das Folgende enthält in gedrängter Form die Details der seit dem Jahre 1863 gemachten Fortschritte, und zwar im Anschluss an den von A. W. Hofmann [1]) bei Gelegenheit der Londoner Ausstellung von 1862 über den damaligen Zustand der Sodaindustrie erstatteten Bericht.

I. Leblanc'sches Sodafabrikationsverfahren.

Theorie des Leblanc'schen Processes. Die Vorgänge, welche beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumsulfat, Calciumcarbonat und Kohle eintreten, sowie die bei der nachherigen Behandlung der Rohsoda mit Wasser stattfindenden Reactionen sind in den letzten zehn

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 17 bis 33.

Jahren Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen, über deren wichtigste Resultate Folgendes zu berichten ist.

Zunächst ist die Frage, ob in der Rohsoda das Calcium als ein Oxysulfid oder als ein Gemenge von Schwefelcalcium mit Kalk enthalten sei, wiederholt zur Erörterung gekommen. Bekanntlich hatte zuerst Dumas die Existenz eines Calciumoxysulfids angenommen, um die Erscheinung zu erklären, dass in der Rohsodalauge sich niemals wesentliche Mengen von Schwefelnatrium vorfinden. Er ging von der Voraussetzung aus, Schwefelcalcium sei eine in Wasser lösliche Substanz, und dasselbe würde sich daher, wenn es in der Rohsoda enthalten wäre, mit dem in der Lauge vorhandenen Natriumcarbonat in Calciumcarbonat und Schwefelnatrium umsetzen. Dumas vermuthete deshalb das Vorhandensein einer unlöslichen und unangreifbaren Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalk, für welche er die Formel $CaO.2CaS$ aufstellte. Diese Ansicht wurde vielfach angenommen, so namentlich von Brown und Unger, während andererseits zuerst Kynaston sowie W. Gossage und Scheurer-Kestner sich gegen dieselbe erklärten, indem sie folgende Gründe geltend machten: 1) Das reine Schwefelcalcium (durch Glühen von Gyps mit Kohle bei Luftabschluss dargestellt) ist an und für sich in Wasser unlöslich und wird auch von Natriumcarbonatlösung nur sehr wenig angegriffen. — 2) In der Sodalauge findet man stets eine gewisse Menge Aetznatron. Die Rohsoda enthält aber diesen Körper nicht, denn durch Alkohol lässt sich nichts davon ausziehen, er kann also erst beim Auslaugen durch Einwirkung des Natriumcarbonats auf den Sodarückstand entstehen. Ist dieser ein Calciumoxysulfid ($CaO.2CaS$), so muss gleichzeitig mit dem Aetznatron sich auch Schwefelnatrium bilden, und zwar in dem Verhältnisse von $2NaOH : 2Na_2S$. Dies ist aber nicht der Fall, es bleibt vielmehr die Schwefelnatriumbildung bedeutend hinter derjenigen des Aetznatrons zurück. — Die genannten Chemiker nehmen deshalb an, dass das Calciumoxysulfid nicht existire, sondern als ein Gemenge von Schwefelcalcium mit Kalk anzusehen sei, welch letzterer beim Auslaugen der Rohsoda die allmähliche Umwandlung einer gewissen Menge von Natriumcarbonat in Aetznatron bewirkt [1]).

Die weiteren seit dem Jahre 1863 ausgeführten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind folgende:

Für die Existenz eines Calciumoxysulfids sprach sich E. Kopp [2]) aus, und zwar auf Grund zahlreicher Analysen von Sodarückständen, aus denen sich ergeben hatte, dass in den letzteren CaO und CaS in einem Verhältnisse vorkommen, welches stets nahezu der

[1]) Bis dahin siehe: A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 24 bis 26. [2]) E. Kopp, Compt. rend. LXI, 560; Wagn. Jahresber. 1865, 244.

Formel $CaO.2CaS$ entspricht. Scheurer-Kestner [1]) findet dagegen, dass dieses Verhältniss veränderlich ist, je nach den relativen Mengen ursprünglich angewandten Glaubersalzes und Kalksteins, und dass die Rückstände aus verschiedenen Fabriken in ihrer Zusammensetzung zwischen CaS und $CaO.2CaS$ schwanken. E. Kopp [2]) theilt hierauf weitere Beobachtungen mit, welche für eine chemische Verbindung des Schwefelcalciums mit Kalk sprechen, nämlich: 1) Der Sodaauslaugungsrückstand wirkt auf Natriumcarbonatlösung nicht in dem Grade kausticirend ein, wie eine dem Kalkgehalt desselben entsprechende Menge von freiem Aetzkalk. 2) Ebenso besitzt der Sodarückstand nicht das Vermögen, bei Einwirkung auf Natriumcarbonat in demselben Grade Schwefelnatrium bildend zu reagiren, wie reines Schwefelcalcium. 3) Der Rückstand vermag nicht wie der freie Kalk aus einer Lösung von Manganchlorür einen Niederschlag von Manganhydroxydul auszufällen. 4) Digerirt man ein künstliches Gemenge von $2CaS$ und $1CaO$ mit Wasser, so entsteht eine Masse, welche weder auf Natriumcarbonat noch auf Manganchlorür reagirt, und die sich verhält wie der wirkliche Sodarückstand. Es scheint also chemische Verbindung eingetreten zu sein. — P. W. Hofmann [3]) erwähnt, dass beim Glühen von $2CaSO_4$ mit $1CaO$ und Kohle ein Oxysulfid $CaO.2CaS$ entstehe, und ein grösserer Zusatz von Kalk unverbunden beigemischt bleibe. Das Product soll auf Sodalösung nicht kausticirend einwirken. Pelouze [4]) erhielt dagegen bei Wiederholung des Versuchs ein Gemenge von CaS und $CaCO_3$, welches auf Natriumcarbonat nicht reagirte. Wurde aber bei dem Processe eine hohe Temperatur angewandt, so enthielt das Product auch Aetzkalk und brachte dann bei der Einwirkung auf Sodalösung Bildung von Aetznatron hervor.

Gegen das Calciumoxysulfid erklärten sich namentlich Scheurer-Kestner [5]), J. Kolb [6]), Pelouze [7]), Th. Petersen [8]) und Dubrunfaut [9]). Ihre Versuche bestätigen zunächst die schon früher als Gegenbeweise vorgebrachten Thatsachen, nämlich: 1) Die geringe Löslichkeit des Schwefelcalciums in Wasser (1000 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0·08 Thle. CaS nach Scheurer-Kestner), 0·23 nach Kolb, 1 bis 1·5 nach Pelouze) sowie die langsame Zersetzbarkeit desselben durch Sodalösung; 2) das Nichtvorhandensein von

---

1) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXI, 640; Wagn. Jahresber. 1865, 247. 2) E. Kopp, Compt. rend. LXI, 796; Wagn. Jahresber. 1865, 248. 3) P. W. Hofmann, Compt. rend. LXII, 291; Wagn. Jahresber. 1866, 169. 4) Pelouze, Compt. rend. LXII, 315, Wagn. Jahresber. 1866, 169. 5) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LVII, 1013; LVIII, 501; Wagn. Jahresber. 1864, 173. 6) J. Kolb; Ann. Chim. Phys. [4] VII, 118; Wagn. Jahresber. 1866, 136. 7) Pelouze, Compt. rend. LXII, 315; Wagn Jahresber. 1866, 166. 8) Th. Petersen, Wagn. Jahresber. 1866, 164. 9) Dubrunfaut, Jahresber. Wagn. 1864, 177.

Natriumoxyd oder Hydroxyd in der Rohsoda, indem auch nach vorherigem Befeuchten mit Wasser durch Alkohol nichts ausgezogen werden kann; 3) den Umstand, dass beim anhaltenden Auslaugen der Rohsoda der Schwefelnatriumgehalt der Flüssigkeit nicht proportional der Menge entstehenden Aetznatrons zunimmt, sondern die Bildung desselben viel langsamer stattfindet. — Es werden dann neue Thatsachen mitgetheilt, welche sich nur erklären lassen, wenn der Sodarückstand als ein Gemenge von Schwefelcalcium und Kalk betrachtet wird. Behandelt man z. B. gleiche Quantitäten Rohsoda a) mit lauwarmem Wasser, b) mit kochendem, so findet man in beiden Lösungen gleiche Quantitäten Aetznatron, in der letzteren aber eine erhebliche Menge Schwefelnatrium, wogegen der Natriumcarbonatgehalt vermindert ist (Pelouze). Es zeigt sich ferner, dass die beim Versetzen des ausgelaugten Sodarückstandes mit einer Säure ausgetriebenen Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure hinreichen, um den Calciumgehalt vollständig zu binden, was nicht möglich wäre, wenn ein unangreifbares Calciumoxysulfid existirte, und das Aetznatron nur auf Kosten einer gewissen, neben demselben vorkommenden Menge freien Kalks sich bilden würde. (Pelouze, Dubrunfaut, Petersen).

Kolb unternahm es, die Frage in anderer Weise zu lösen. Er prüfte durch Versuche im Grossen, ob im Sodaofen der Zersetzungsprocess entsprechend der von Dumas aufgestellten Gleichung:

(I.) $2\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 12\,C = 2\,Na_2CO_3 + CaO.2\,CaS + 10\,CO + 3\,C$,

also unter Bildung von Calciumoxysulfid verläuft, oder gemäss einer von Dubrunfaut aufgestellten Formel:

(II.) $3\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 12\,C = 3\,Na_2CO_3 + 3\,CaS + 12\,CO$,

welche das Entstehen von Schwefelcalcium annimmt. Wenn diese letztere Voraussetzung unrichtig war, die Reaction vielmehr unter Bildung von Calciumoxysulfid stattfindet, so konnte die nach den Verhältnissen der Gleichung II zusammengesetzte Mischung sich nur in folgender Weise zerlegen: (Siehe Zusatz am Schlusse des Artikels.)

(IIa.) $3\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 12\,C = 2\,Na_2CO_3 + Na_2S + CaO.2\,CaS + 12\,CO + CO_2$,

es mussten daher bloss $^2/_3$ des angewandten Natriumsulfats in Soda übergehen und $^1/_3$ in Schwefelnatrium. Kolb schmolz in einem Sodaofen zwei den beiden obigen Verhältnissen entsprechende Gemenge von Glaubersalz, Kreide und Kohle unter gleichen Umständen des Erhitzens, Umrührens etc., und laugte die Producte nachher genau auf die nämliche Weise mit Wasser aus. Die Analyse der Laugen ergab, dass aus 100 Thln. ursprünglich angewandten Natriumsulfats sich folgende Producte gebildet hatten:

Mischung	I. $2 Na_2SO_4 : 3 CaCO_3$		II. $3 Na_2SO_4 : 3 CaCO_3$	
Na_2CO_3	52·60	= 67·0 Na_2CO_3	59·51	= 65·3 Na_2CO_3
Na_2O	8·45		3·39	
Na_2S	0·15		2·16	
Na_2SO_4	0·93		6·71	

Die Menge gebildeten Natriumcarbonates war also bei beiden Schmelzungen dieselbe; ferner gab die Mischung II. nur eine sehr geringe Menge von Schwefelnatrium (2·16 statt 18·3 wie die Gleichung IIa. verlangt), und es konnte daher die Zersetzung derselben nur nach Gleichung II., nicht nach IIa. stattgefunden haben. Das Gemenge I. lieferte neben Schwefelcalcium noch Kalk, weshalb die Lösung einen grösseren Gehalt an kaustischem Natron zeigte.

Auch diese Versuche sprechen demnach entschieden dafür, dass die Rohsoda ein Calciumoxysulfid nicht enthält, sondern dieselbe vielmehr als ein Gemenge von Natriumcarbonat, Schwefelcalcium und freiem Kalk betrachtet werden muss.

Ueber die beim Schmelzen der Sodamischung eintretenden Reactionen ist ebenfalls eine Anzahl werthvoller Untersuchungen ausgeführt worden. Dumas hatte früher angenommen, dass zuerst Umsetzung zwischen Na_2SO_4 und $CaCO_3$ zu Na_2CO_3 und $CaSO_4$ stattfinde, welch letzteres dann durch die Kohle zu CaS resp. CaO.2CaS reducirt werden soll. Unger glaubte, dass neben diesem Vorgang auch Reduction von Na_2SO_4 zu Na_2S eintrete, das sich theils mit $CaCO_3$ zu Na_2CO_3 und CaS, theils mit CaO zu Na_2O und CaS umwandle. Durch die Einwirkung der Kohlensäure und des Wasserdampfs der Feuergase soll dann das Na_2O in Na_2CO_3 und das CaS in ein Calciumoxysulfid (CaO.3CaS) übergeführt werden. — Brown hatte die nacheinander folgenden Reactionen:

a. $$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$
b. $$3Na_2S + 4CaCO_3 = 3Na_2CO_3 + CaO.3CaS + CO_2$$

angenommen. — Gossage gab die Zersetzungsformel:

$$2Na_2SO_4 + 3CaCO_3 + 9C = 2Na_2CO_3 + 2CaS + CaO + 10CO$$

und Dubrunfaut die Gleichung:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4C = Na_2CO_3 + CaS + 4CO.$$

Alle diese Formeln nehmen also an, dass die Kohle bei dem Reductionsprocess lediglich in Kohlenoxyd übergehe.

Neue Versuche liegen zunächst von Scheurer-Kestner[1]) vor. Derselbe fand erstens, dass wenn Schwefelnatrium mit verschiedenen Mengen von Calciumcarbonat geglüht wird, eine diesen letzteren äquivalente Menge Natriumcarbonat entsteht, also vollständige Umsetzung zwischen beiden Körpern stattfindet. In Uebereinstimmung mit früheren Angaben von Unger beobachtete er zweitens, dass beim Erhitzen von Natriumsulfat mit Kohle in einer Retorte sich stets nur Kohlensäure entwickelt, kein Kohlenoxyd, gleichgültig welche von den beiden Substanzen im Ueberschuss vorhanden ist. Durch Glühen eines Gemenges von Kreide mit Kohle erhielt er dagegen vorwiegend Kohlenoxyd (88 p.C. auf 12 p.C. CO_2), wobei die Zersetzung indess erst bei weit höherer Temperatur stattfindet, als die Reduction des Sulfats. Demzufolge theilt Scheurer-Kestner den nach ihm beim Sodabildungsprocesse stattfindenden Gesammtvorgang:

$$5\,Na_2SO_4 + 7\,CaCO_3 + 12\,C = 5\,Na_2CO_3 + 5\,CaS + 2\,CaO + 10\,CO_2 + 4\,CO$$

in folgende drei nach einander stattfindende Reactionen:

a. $5\,Na_2SO_4 + 10\,C = 5\,Na_2S + 10\,CO_2$

b. $5\,Na_2S + 5\,CaCO_3 = 5\,Na_2CO_3 + 5\,CaS$

c. $2\,CaCO_3 + 2\,C = 2\,CaO + 4\,CO$.

Diese Theorie nimmt also an, dass die zur Sodabildung nöthige Menge von Kohlensäure ausschliesslich aus dem Calciumcarbonat herstammt.

Zu einer von der obigen abweichenden Ansicht kam J. Kolb[2]), und zwar auf Grund folgender Versuche: Er setzte zwei Retorten, von welchen die eine ein Gemenge von Glaubersalz und Kohle, die andere Kreide mit Kohle enthielt, in demselben Ofen einer allmählich gesteigerten Temperatur aus und fand, dass sich bei schwacher Rothglühhitze fast gleichzeitig aus der ersten Retorte Kohlensäure, aus der zweiten Kohlenoxydgas entwickelte. Reine Kreide, welche in einer dritten Retorte befindlich war, gab dagegen erst Kohlensäure ab, als lebhaftes Rothglühen eingetreten war. Als eine Mischung von $Na_2SO_4 + CaCO_3 + 3\,C$ erhitzt wurde, fand Entwickelung eines Gemenges von Kohlensäure und Kohlenoxyd statt, die Kohle wirkte daher gleichzeitig auf beide Körper ein. Wenn somit während der Reduction des Natriumsulfats zu Schwefelnatrium auch zugleich das Calciumcarbonat in Kalk übergeht, so ist keine Sodabildung durch die Reaction: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$ mehr möglich, und es muss daher auch gleichgültig sein, ob man in der Sodamischung Calciumcarbonat oder statt dessen eine entsprechende Menge gebrannten Kalk oder auch Kalkhydrat an-

[1]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LVIII, 501; LIX, 659; Wagn. Jahresber. 1864, 173. [2]) J. Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] VII, 118; Wagn. Jahresber. 1866, 141.

wendet. Im Grossen angestellte Versuche zeigten, dass dies in der That der Fall ist, es wurde auch mit den beiden letzten Materialien eine Soda von ganz normaler Beschaffenheit erhalten. Die zur Bildung des Natriumcarbonates nöthige Kohlensäure kann daher nur entweder von der Reduction des Sulfats herstammen, oder sie muss von der Feuerluft geliefert werden. Zur Entscheidung dieser Frage glühte Kolb gewöhnliche Sodamischung in bedeckten Tiegeln und erhielt bei mehrfachen Versuchen stets Producte, welche nur wenig Natriumcarbonat, dagegen viel Schwefelnatrium und unzersetztes Natriumsulfat enthielten. Zur Sodabildung reicht also die bei der Zersetzung des Sulfats durch die Kohle entstehende Kohlensäure nicht hin, und es muss daher die Feuerluft eine Rolle spielen. Kolb überzeugte sich auch, dass wenn die Einwirkung dieser letzteren auf die im Sodaofen befindliche Schmelze durch vermehrtes Umrühren begünstigt wird, eine grössere Ausbeute an Natriumcarbonat sich ergiebt, als bei wenigem Umrühren. Das Krücken bildet daher ein wesentliches Moment beim Sodaschmelzen. — Das Auftreten von Kohlenoxydgasflammen aus der Schmelzmasse, welches bekanntlich bei der Beendigung des Zersetzungsprocesses sich zeigt, rührt nach Kolb nicht, wie Scheurer-Kestner und Andere angenommen hatten, von der zuletzt erfolgenden Einwirkung der Kohle auf das überschüssige Calciumcarbonat her, denn man beobachtet die Erscheinung auch, wenn zur Sodamischung gebrannter Kalk angewandt wird. Er glaubt vielmehr, dass das Kohlenoxyd in Folge einer Reduction von Natriumcarbonat durch Kohle herrühre, wobei sich Natriumoxyd bilden soll. — Kolb formulirt schliesslich die im Sodaofen stattfindenden Zersetzungsprocesse in folgender Weise:

a. $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$

b. $CaCO_3 + C = CaO + 2CO$

c. $Na_2S + CaO + CO_2 = Na_2CO_3 + CaS$,

wobei, wie oben bemerkt, die bei Reaction c. wirkende Kohlensäure aus den Feuergasen stammt.

Mit diesen Anschauungen Kolb's stehen die Resultate einer weiteren Arbeit von Scheurer-Kestner[1]) nicht im Einklange. Derselbe wiederholte zunächst den Versuch über Sodabildung im geschlossenen Tiegel und fand, dass diese in ganz normaler Weise vor sich geht, also die Kohlensäure der Feuerluft nicht nothwendig ist. Diese Wahrnehmung machte auch schon Kynaston[2]), und es wandte sogar Leblanc[3]) bei seinem ursprünglichen Verfahren zum Erhitzen der Masse zuerst Tiegel an. Scheurer-Kestner füllte Porcellantiegel von circa 50 cbcm Inhalt mit Sodamischung, schloss sie durch einen aufgebundenen Deckel.

---

[1]) Scheurer-Kestner, Ann. Chim. Phys. [4] XI, 220; Wagn. Jahresber. 1867, 178. [2]) Kynaston, Wagn. Jahresber. 1863, 238. [3]) Leblanc, Muspratt's Chemie von B. Kerl, 2. Aufl. IV, 265.

und steckte dieselben sodann in eine grössere Masse geschmolzener Rohsoda, welche soeben aus dem Ofen gezogen worden war. Die Tiegel erlangten hierdurch noch fast vollständig die Temperatur, welche beim Schmelzprocess im Grossen angewandt wird, und es waren sowohl die Luft als auch die Feuergase abgeschlossen. Als nach dem Erkalten der Inhalt der Tiegel ausgelaugt wurde, resultirte eine Soda von normaler Beschaffenheit. Bei einem weiteren Versuche wurden drei Tiegel, von welchen der erste gewöhnliche Sodamischung, der zweite reine Kreide, der dritte ein Gemenge von Kreide und Kohle enthielt, in der Sodaschmelze erhitzt; es ergab sich, dass während in dem ersten Tiegel die Rohsodabildung vollständig erfolgt war, in den beiden anderen keine Veränderung stattgefunden hatte. Es ist also zur Zersetzung des Calciumcarbonats selbst bei Gegenwart von Kohle eine höhere Temperatur nöthig, als zur Reduction des Natriumsulfats zu Schwefelnatrium, was nach Kolb nicht der Fall sein soll. Scheurer-Kestner nimmt deshalb an, dass die Sodabildung auf Kosten der Kohlensäure der Kreide stattfinde. Ersetzt man die letztere durch gebrannten Kalk oder Kalkhydrat, so lässt sich, wie er fand, dennoch im geschlossenen Tiegel eine Soda erzeugen, welche ganz frei von Aetznatron ist, es muss also in diesem Falle der Kalk die bei der Reduction des Natriumsulfats entstehende Kohlensäure binden. Scheurer-Kestner beharrt demnach bei seiner früheren Erklärung des Zersetzungsprocesses und denkt sich die Vorgänge, welche im Sodaflammofen, dessen Beschickung immer eine mehrere Centimeter hohe Schicht auf der Sohle bildet, stattfinden, in folgender Weise: Die Reduction beginnt in den zunächst am stärksten erhitzten oberen Schichten, es entsteht Schwefelnatrium und zum Theil Aetzkalk. Wird umgekrückt, so nimmt der letztere wieder Kohlensäure auf, welche in den tieferen Schichten durch die Reduction des Natriumsulfats entsteht. Sowie das Schwefelnatrium schmilzt, durchdringt es das Calciumcarbonat und zersetzt sich mit demselben in Soda und Schwefelcalcium. Ist die Reduction des Sulfats beendigt und lässt die Kohlensäureentwickelung nach, so erhöht sich die Temperatur der Schmelze, und es beginnt dann die Zersetzung der überschüssigen Kreide durch die Kohle, wobei sich Kohlenoxyd entwickelt. Das Auftreten der Flammen dieses Gases ist das Kennzeichen der Beendigung der Reaction.

Dies sind die wichtigsten Versuche in Betreff der Sodabildungsfrage; man sieht, dass die Acten über dieselbe noch nicht als geschlossen betrachtet werden können.

Die früher erwähnte Arbeit Kolb's[1]) enthält noch eine Anzahl weiterer Versuche, welche weniger die eigentliche Theorie der Sodaentstehung berühren, sondern mehr von praktischem Interesse sind.

[1]) Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] VII, 118; Wagn. Jahresber. 1866, 149.

Dieselben betreffen zunächst das zweckmässigste Verhältniss zwischen den drei Bestandtheilen der Leblanc'schen Mischung. Da, wie oben nachgewiesen, die Reduction des Natriumsulfats unter Entwickelung von Kohlensäure vor sich geht, und das Calciumcarbonat sich in Schwefelcalcium umwandelt, so würde das einfachste Verhältniss der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 2C = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$$
$$100 + 70{\cdot}4 + 16{\cdot}9 = 74{\cdot}6 + 50{\cdot}7 + 62 \text{ Gewthln.}$$

entsprechen. Die Praxis hat aber gezeigt, dass die Menge der Kreide (Kalkstein) und Kohle vermehrt werden muss, und Leblanc gab bereits in seinem im Jahre 1791 genommenen Patente das Verhältniss auf 100 Thle. Glaubersalz + 100 Thle. Kreide + 50 Thle. Kohle an, welche Mengen auch, je nach der Reinheit der Materialien, im Wesentlichen beibehalten worden sind [1]). Durch eine Anzahl im Grossen (in der Fabrik von Kuhlmann & Co. in Amiens) angestellter Versuche, bei welchen verschiedene Mischungen in einem gut eingerichteten Sodaofen unter gleichen Verhältnissen geschmolzen und die Producte nachher genau auf die nämliche Weise ausgelaugt wurden, prüfte nun Kolb den Einfluss der wechselnden Mengenverhältnisse. Die Resultate sind in der Tabelle auf folgender Seite enthalten.

Man sieht, dass bei Mischung I. fast die Hälfte des Natriumsulfats unzersetzt bleibt und dem entsprechend sich auch nur eine geringe Sodaausbeute ergiebt. Diese letztere steigert sich bei II., III. und IV. immer mehr, erleidet dagegen bei Mischung V. wieder eine Verminderung, und zugleich tritt bei dieser in Folge des vermehrten Kalkzusatzes eine erhebliche Zunahme im Aetznatrongehalt ein. Von den angewandten Verhältnissen stellt sich demnach das IV. als das günstigste heraus, doch wird dasselbe bei verschiedenen Fabriken wegen Ungleichheit der Rohmaterialien und der Bearbeitung selbstverständlich specielle Modificationen erleiden müssen. Der Ueberschuss an Kreide und Kohle, welchen die Mischungen III., IV. und V. zeigen und wodurch eine vermehrte Ausbeute an Soda erzielt wurde, kann einmal dadurch günstig wirken, dass die Anzahl der Berührungspunkte in der Masse vermehrt und die vollständige Umsetzung des Natriumsulfats in Carbonat gesichert wird. Von der Kohle wird ferner stets ein Theil durch den Sauerstoff der Feuerluft (welche wenigstens 10 p.C. davon enthält, Scheurer-Kestner) verbrannt, oder auch durch die Kohlensäure derselben in Kohlenoxyd übergeführt, und ist daher ihre Menge zu gering, wie bei Mischung I., II. und III., so bleibt ein Theil Sulfat unzersetzt. Ein Ueberschuss an Kreide wirkt endlich auch deshalb vortheilhaft, weil der Aetzkalkgehalt der Rohsoda vergrössert wird und dadurch beim

---

[1]) Siehe A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 21.

Mischung	Angewandt	Erhalten			
		Na_2CO_3	Na_2O	Na_2S	Na_2SO_4
I.	$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 2\,C.$				
	Glaubersalz 106 Thle. = 100 Na_2SO_4	38·20	3·10	0·55	48·51
	Kreide 84 „ = 70·4 $CaCO_3$				
	Kohle 20 „ = 17 C[1]).	= 43·5 Na_2CO_3			
II.	$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4\,C.$				
	Glaubersalz 106 Thle. = 100 Na_2SO_4	59·51	3·39	2·16	6·71
	Kreide 84 „ = 70·4 $CaCO_3$				
	Kohle 38·4 „ = 33·8 C.	= 65·3 Na_2CO_3			
III.	$Na_2SO_4 + 1\frac{1}{3}CaCO_3 + 4\,C.$				
	Glaubersalz 106 Thle. = 100 Na_2SO_4	63·50	3·80	1·20	6·40
	Kreide 101 „ = 94 $CaCO_3$				
	Kohle 38·4 „ = 33·8 C.	= 70·0 Na_2CO_3			
IV.	$Na_2SO_4 + 1\frac{1}{3}CaCO_3 + 4\frac{1}{2}C.$				
	Glaubersalz 106 Thle. = 100 Na_2SO_4	64·20	4·72	1·12	2·06
	Kreide 101 „ = 94 $CaCO_3$				
	Kohle 53 „ = 44 C.	= 72·3 Na_2CO_3			
V.	$Na_2SO_4 + 1\frac{1}{2}CaCO_3 + 6\,C.$				
	Glaubersalz 106 Thle. = 100 Na_2SO_4	52·60	8·45	0·15	0·93
	Kreide 116 „ = 103 $CaCO_3$				
	Kohle 73 „ = 50 C.	= 67·0 Na_2CO_3			

Auslaugen mehr kaustisches Natron entsteht, welches die Zersetzung des Schwefelcalciums durch das Natriumcarbonat verzögert (Scheurer-Kestner).

In Bezug auf die Frage, ob die Kohle nur durch ihren Kohlenstoffgehalt oder auch durch die bei ihrer Zersetzung entstehenden Kohlenwasserstoffe reducirend auf das Natriumsulfat wirke, hat Kolb ebenfalls Versuche angestellt. Das Gesammtreductionsvermögen der Kohlen wurde ermittelt aus der Menge Blei,

[1]) Berechnet aus der nach der Berthier'schen Probe durch Erhitzen der Kohle mit Bleioxyd abgeschiedenen Bleimenge.

welches dieselben beim Erhitzen mit Bleioxyd abschieden. Es ergab sich, dass dieses letztere maassgebend ist und nicht der blosse Gehalt an reinem Kohlenstoff. Beim Schmelzen einer Anzahl dem Verhältniss $Na_2SO_4 : 1^1/_3 CaCO_3 : 4^1/_3 C$ entsprechender Mischungen, bei welchen der Kohlenstoff in Form von Coke, Holzkohle, Steinkohle, Torf, Kohlentheerpech und Sägespänen angewandt wurde, und zwar in äquivalenten Mengen gemessen durch das Bleireductionsvermögen, resultirte stets eine Soda von fast übereinstimmender Beschaffenheit. Auf die Natur des reducirenden Mittels kommt daher wenig an.

Endlich hat Kolb noch die für den Sodaprocess geeignetste Temperatur ausfindig zu machen gesucht und gefunden, dass dieselbe zwischen dem Schmelzpunkt der Bronze und demjenigen des Silbers liegt. Bei zu hoher Temperatur oder auch wenn die Erhitzung zu lange fortgesetzt wird, soll durch Einwirkung der Kohle auf die Soda Natriumoxyd (oder auch Natrium) entstehen, welches sich sodann mit dem Schwefelcalcium nach der Gleichung: $Na_2O + CaS = Na_2S + CaO$ zersetze. Die zu stark erhitzte sogenannte verbrannte Soda zeichne sich daher stets durch eine erhebliche Menge von Schwefelnatrium aus und gebe ferner vermöge ihres Kalkgehalts eine ätznatronreiche Lauge.

Natriumsulfat. Die Darstellung des Sulfats aus Kochsalz und Schwefelsäure hat seit dem Jahre 1863 bezüglich der Construction der Flammöfen und Muffelöfen [1]) wenige Veränderungen erfahren. Eine ausführliche vergleichende Beurtheilung der beiden Ofenarten hat Lunge[2]) gegeben, wobei er als Vorzüge der Muffelöfen hervorhebt: 1) bessere Condensation der Salzsäure, 2) grössere Concentration derselben, 3) billigere Construction des Condensationsapparates, 4) Anwendung von Steinkohlen zur Feuerung, — während die Vorzüge der Flammöfen sind: 1) grössere Production von Sulfat, 2) geringere Reparaturen, 3) Unmöglichkeit des Entweichens von Säuredämpfen unmittelbar in den Schornstein, ohne durch den Condensator gegangen zu sein, 4) leichtere Herstellung von hochgrädigem Sulfat. Die Vorzüge der einen Ofenart sind die Nachtheile der anderen. In einer weiteren Mittheilung macht Lunge[3]) auf einen verbesserten Sulfatcalcinirofen mit Gasfeuerung aufmerksam, bei welchem die Flamme erst durch mehrere unter der Ofensohle laufende Canäle geht und hierauf wieder zurück über die Beschickung schlägt. Den Gasen wird soviel Luft in den Canälen zugemischt, dass keine Abscheidung von Russ stattfinden kann. Solche Oefen sind seit dem Jahre 1870 in Runcorn (Runcorn Soap and Alkali Company) mit Vortheil im Gebrauch.

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 19; C. Schrader, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. VI, 435; Wagn. Jahresber. 1863, 248.
[2]) Lunge, Dingl. pol. J. CXCIII, 462; Wagn. Jahresber. 1869, 178.
[3]) Lunge, Dingl. pol. J. CCII, 80; Wagn. Jahresber. 1871, 238.

E. Kopp[1]) hat einen ausführlichen Bericht über die Fabrikation von Glaubersalz in England erstattet.

Die Gewinnung der Salzsäure ist bereits in einem früheren Artikel (vergl. S. 108 dieses Berichtes) abgehandelt.

Von weiteren Methoden der Darstellung von Natriumsulfat[2]) sind in den letzten 10 Jahren hauptsächlich folgende vorgeschlagen worden.

E. F. Anthon[3]) in Prag hat sich ein Verfahren zur Umwandlung von Kochsalz in Sulfat mittelst Gyps und Magnesiumcarbonat (für Oesterreich) patentiren lassen. In ein Gemenge von Kochsalz, Gyps und gebrannter Magnesia nach den Verhältnissen der folgenden Gleichung, welches mit Wasser (6 bis 8 Thle. auf 1 Thl. Kochsalz) übergossen wird, leitet man unter Umrühren Kohlensäuregas ein. $2\,NaCl + CaSO_4 + MgO + CO_2 = Na_2SO_4 + MgCl_2 + CaCO_3$. Aus der vom Calciumcarbonat abgegossenen Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Krystallisation Glaubersalz gewonnen, während das Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt. Das letztere führt man wieder in Magnesia über, indem man es im erhitzten Zustande der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt. — Oder es wird ein Gemenge von Kochsalz, Gyps und Magnesiumcarbonat mit Wasser drei bis vier Stunden bei gewöhnlicher Temperatur umgerührt.

Ueber die schon wiederholt[4]) vorgeschlagene Methode der Umwandlung von Kochsalz in Sulfat durch Erhitzen des ersteren mit getrocknetem Eisenvitriol unter Lufteinwirkung, wobei Natriumsulfat nebst Eisenoxyd entsteht, während Chlorgas frei wird, sind Mittheilungen erschienen von Th. Macfarlane[5]). Die Zersetzung wird in einem Muffelofen bei dunkler Rothgluth vorgenommen und während derselben mittelst eines Aspirators getrocknete Luft durchgesogen, welche zugleich das Chlorgas abführt, das sich zur Darstellung von Chlorkalk verwenden lässt. Die rückständige Masse schmilzt man in einem Reverberirofen mit Kohle, und erhält nach dem Auslaugen eine Lösung von Aetznatron und einen Rückstand von Schwefeleisen, welches man in feuchtem Zustande an der Luft sich zu Eisenvitriol oxydiren lässt und hierauf wieder zu neuen Operationen verwendet.

Ein Verfahren zur Darstellung von Natrium- oder Kaliumsulfat, welches auf der Zersetzung von Kochsalz oder Chlorkalium durch ein erhitztes Gemisch von schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft beruht, haben sich J. Hargreaves & Th. Robin-

---

[1]) Kopp, Monit. scientif. 1866, 608, 724; Wagn. Jahresber. 1866, 133. [2]) Die bis zum Jahre 1865 vorgeschlagenen Methoden sind sämmtlich zusammengestellt in Wagner's Regesten der Sodafabrikation. Leipz. 1866, 24 bis 34. [3]) Anthon, Dingl. pol. J. CLXXI, 138; Wagn. Jahresber. 1864, 169. [4]) Siehe Wagner, Regest. der Sodafabr. 30. [5]) Macfarlane, Wagn. Jahresber. 1864, 171.

son[1]) in England patentiren lassen. Die Chloride werden in Stücken von circa 5 cbcm, welche man entweder durch Brechen von Steinsalz oder Befeuchten, Pressen und Trocknen pulverförmiger Salze herstellt, angewandt und dieselben in Kammern geschüttet, die aus feuerfesten Backsteinen gebaut und nahe am Boden mit einem horizontalen Gitter versehen sind. Das Gemenge von 2 Vol.-Thln. Wasserdampf, 2 Vol. schwefliger Säure und soviel Luft, dass dieselbe mindestens 1 Vol. Sauerstoff enthält, tritt unterhalb des Gitters ein. Um völlige Ausnutzung der schwefligen Säure zu erreichen, sowie den Process continuirlich zu machen, wird eine Reihe von mindestens vier untereinander verbundener Kammern angewandt; ist in der ersten die Zersetzung vollendet, lässt man den Eintritt der Gase in der zweiten stattfinden, und die neu beschickte Kammer bildet nun die letzte. Die entweichende Salzsäure leitet man in Cokethürme. — Statt der Kammern wird auch ein aus feuerfesten Steinen hergestellter Thurm angewandt, dreimal so hoch als weit, der unten ebenfalls ein Gitter besitzt, auf welches die von oben eingeschütteten Salzstücke zu liegen kommen. Das Gasgemisch steigt von unten herauf; wenn das Tiefstliegende in Sulfat übergeführt ist, wird es aus einer seitlichen Oeffnung herausgezogen und oben neue Beschickung zugeführt. Um die Abkühlung des Gasgemisches zu verhindern, ist der Thurm von einem zweiten umgeben und durch den Zwischenraum gehen die Abzugsgase von Feuerungen. Einige Verbesserungen, welche sich Hargreaves & Robinson[2]) später patentiren liessen, betreffen 1) Zusatz von etwas Glaubersalz zu dem Wasser, womit das pulverförmige Kochsalz befeuchtet und zu Klumpen geformt wird. Die Stücke werden dadurch härter. 2) Zusatz kleiner Mengen (etwa 1 p.C.) von Kupfer, Zink, Mangan oder Chromsalzen zum Kochsalz, wodurch die Zersetzung desselben erleichtert werden soll. — Nach einer Mittheilung von Lunge[3]) hat sich das Verfahren völlig bewährt und ist in England bereits in mehreren Fabriken in Anwendung.

Ein mit dem obigen in Bezug auf die chemische Reaction identisches, aber in der Ausführung verschiedenes Verfahren ist übrigens schon 1857 Rich. Arch. Broomann[4]) patentirt worden. Derselbe lässt schweflige Säure und Luft auf Seesalz einwirken, welches auf Platten oder in Canälen befindlich ist, die durch die abgehende Wärme irgend eines Ofens erhitzt werden. Das Wasser wird entweder in flüssiger Form oder als Dampf zugeführt.

Auf die Modification, das Kochsalz in sehr fein zertheiltem Zustande der Einwirkung von schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft auszusetzen, haben W. & F. Gossage[5]) ein Patent erhalten.

---

[1]) J. Hargreaves & Th. Robinson, Patent v. 21. Nov. 1870, Nro. 3045 und 3047. [2]) Hargreaves & Robinson, Engl. Pat. v. 22. Febr. 1873, Nro. 680. [3]) Lunge, Ber. chem. Ges. 1874, 1526. [4]) Broomann, Engl. Pat. 1857, Nro. 595. [5]) W. & F. H. Gossage, Engl. Pat. 25. Oct. 1871, Nro. 2868.

H. Deacon[1]) leitet Schwefelsäureanhydrid mit Luft oder Sauerstoff gemengt über Chlorkalium oder Chlornatrium und erhält Sulfate nebst freiem Chlor.

Die Gewinnung von Natriumsulfat aus den Seesalzmutterlaugen sowie aus den Stassfurter Abraumsalzen ist in anderen Artikeln besprochen. (Vergl. S. 368 und S. 412 dieses Berichtes.)

Darstellung der Rohsoda. Der gewöhnliche Sodaofen sowie auch die Ausführung des Schmelzprocesses hat in den letzten 10 Jahren kaum Veränderungen erlitten. Fast ausschliesslich sind gegenwärtig Oefen im Gebrauch, welche aus zwei Abtheilungen bestehen, deren hintere zum Vorwärmen der Mischung dient, während in der vorderen, der Feuerung zugelegenen, die Schmelzung vorgenommen wird. Versuche, beim Sodaofen sowie auch bei den Sulfatöfen Gasheizung mittelst Siemens'scher Regeneratoren einzuführen, sind bis jetzt vereinzelt geblieben. In England haben die rotirenden Oefen, welche 1853 von Elliot und Russel vorgeschlagen, später von Stevenson und Williamson verbessert und zuerst auf den Jarrow Chemical Works in South Shields bei Newcastle eingeführt worden sind[2]), immer grössere Verbreitung gefunden. Im Jahre 1869 arbeiteten in England bereits 16 dieser Apparate. Mittheilungen über dieselben haben veröffentlicht Lamy[3]), G. Lemoine[4]) und namentlich Lunge[5]), welcher eine sehr gründliche Erörterung der bis zum Jahre 1869 gemachten Erfahrungen giebt[6]). In Deutschland ist die Production der Sodafabriken nicht gross genug und ferner der Arbeitslohn zu niedrig, als dass die Einführung der rotirenden Oefen von Vortheil wäre. Aus denselben Gründen haben sie auch in den anderen Ländern des Continents bis jetzt noch keinen Eingang gefunden.

Ueber die Einwirkung der Luft auf die Rohsoda während des Zerfallens sind Versuche von J. Kolb[7]) angestellt worden. Er fand, dass trockene Luft bei gewöhnlicher Temperatur sowie auch bei 100° keinen merklichen Einfluss ausübt, in höherer Temperatur aber

---

[1]) H. Deacon, Engl. Pat. 21. Juli 1871, Nro. 1908. [2]) Siehe A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 22 und ferner die Versuche von Stohmann in Muspratt's Chem. IV, 288. [3]) Lamy, Bull. Soc. d'Encour. 1869, 435; Wagn. Jahresber. 1869, 175. [4]) Lemoine, Bull. Soc. d'Encour. 1873, 359; Wagn. Jahresber. 1873, 257. [5]) Lunge, Dingl. pol. J. CXCIV, 229; Wagn. Jahresber. 1871, 230. [6]) Nach einer neuesten Mittheilung von Lunge (Ber. chem. Ges. 1874, 1527) ist in England die gänzliche Verdrängung der mit Handarbeit betriebenen Sodaöfen durch die rotirenden nur noch eine Frage der Zeit. [7]) Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] VIII, 135; Wagn. Jahresber. 1866, 150.

(schon von 200 bis 300° an, Pelouze), besonders in der Glühhitze Oxydation des Schwefelcalciums zu Calciumsulfat stattfindet. Beim Auslaugen zersetzt das letztere einen Theil der Soda unter Bildung von Natriumsulfat, und es ist daher wichtig, die dem Ofen entnommene Rohsoda während ihres Erkaltens möglichst vor Luftzutritt zu schützen. Lässt man feuchte Luft auf die Rohsoda einwirken, so geht der Kalk zunächst in Hydrat und dann langsam in Carbonat über, in Folge dessen beim Auslaugen weniger Aetznatron entsteht. Ist Schwefelnatrium zugegen, wie dies namentlich bei der zu stark erhitzten (verbrannten) Soda der Fall ist, so wird dasselbe durch feuchte Luft in Hyposulfit umgewandelt. Gleichzeitig mit diesen Processen tritt aber auch Oxydation des Schwefelcalciums zu Gyps ein, und zwar besonders durch Vermittelung des in der Rohsoda stets enthaltenen Eisenoxyds, welches zunächst durch das Schwefelcalcium in Schwefeleisen übergeführt wird, das sich an der Luft zu Eisenoxydsulfat oxydirt. Das letztere setzt sich dann mit dem Schwefelcalcium wieder in Schwefeleisen und Calciumsulfat um. Da dieser Process sich stets von Neuem wiederholt, so kann durch eine kleine Menge von Eisenoxyd bei längerer Lufteinwirkung allmählich der Gypsgehalt der Masse sich sehr vermehren, wodurch dann beim Auslaugen beträchtliche Verluste an Natriumcarbonat entstehen. Es ist daher zweckmässig, die Einwirkung der Luft auf die Rohsoda nur so lange andauern zu lassen, bis die in Folge der Kalkhydratbildung erfolgende Zerklüftung der Masse in hinreichendem Grade eingetreten ist, wozu je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft drei bis sechs Tage erforderlich sind. — Was die Einwirkung der Kohlensäure auf Rohsoda betrifft, so fand Kolb, dass eine solche nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit stattfindet; sie besteht dann ausser dem Uebergang des Kalkhydrats in Carbonat noch darin, dass auch das Schwefelcalcium angegriffen wird und in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumhydrosulfid sich umwandelt ($2\,CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + CaH_2S_2$), welch letzteres beim Auslaugen in lösliches Calciumpolysulfid [1]) übergehen kann.

In Bezug auf die beim Erkalten der Rohsoda auftretende Ammoniakentwickelung erwähnt Kolb noch, dass dieselbe durch Zersetzung von Cyannatrium bedingt wird, dessen Bildung im Sodaofen auf Kosten des Stickstoffs der Steinkohle stattfindet. Wird die letztere durch Coke ersetzt, so entsteht kein Cyannatrium.

Auslaugen der Rohsoda. Von den hierzu dienenden Methoden hat diejenige von James Shanks in St. Helens, welche bereits in dem Bericht von 1862 [2]) besprochen ist, seit dieser Zeit allgemeine Verbrei-

---

[1]) CaS_5 und $CaS_4 . 4\,CaO + 18\,H_2O$. Vergl. Stahlschmidt, Dingl. pol. J. CCV, 229. [2]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 22.

tung gefunden, und es sind durch dieselbe auch in Deutschland alle früheren Auslaugeverfahren verdrängt worden.

Andere Auslaugemethoden wurden angegeben von P. J. Havrez[1]) in Verviers und von Ritter von Schwind[2]).

Ueber die Vorgänge, welche bei der Einwirkung des Wassers auf die zerfallene Rohsoda (d. h. dem Gemenge von Natriumcarbonat, Schwefelcalcium, Kalkhydrat und Calciumcarbonat stattfinden, hat J. Kolb[3]) Versuche angestellt. Er wandte eine Rohsoda von folgender Zusammensetzung an:

Natriumcarbonat	44·79
Natriumsulfat	0·92
Chlornatrium	1·85
Natriumsilicat	1·52
Natriumaluminat	1·44
Schwefelcalcium	29·96
Kalk	9·68
Calciumcarbonat	5·92
Eisenoxyd	1·21
Kohle	1·20
Nicht bestimmte Stoffe (Sulfide und Polysulfide, Cyannatrium etc.) und Verlust	1·51
	100·00

und behandelte je 100 g derselben 1) mit verschiedenen Mengen Wasser (350, 500, 1000 und 2000 cbcm), 2) verschieden lange Zeit (6, 24 Stndn., 1 Woche), 3) bei verschiedener Temperatur (15°, 40° und 60°) und ermittelte hierauf den Natriumcarbonatgehalt der Flüssigkeit, sowie die durch Einwirkung dieses Salzes auf den Kalk und das Schwefelcalcium entstandenen Mengen von Aetznatron und Schwefelnatrium. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten.

---

[1]) Havrez, Wagn. Jahresber. 1868, 205. [2]) v. Schwind, Dingl. pol. J. CIIC, 127. [3]) Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] VIII, 135; Wagn. Jahresber. 1866, 156.

100 g Rohsoda behandelt mit:	Cbcm Wasser	6 Stunden lang bei			24 Stunden lang bei			1 Woche lang bei		
		15°	40°	60°	15°	40°	60°	15°	40°	60°
	350									
Na_2CO_3		—	—	—	34·7	31·4	31·5	31·5	25·8	26·4
Na_2O		—	—	—	5·7	7·8	7·6	7·6	9·5	7·2
Na_2S		—	—	—	Spur	0·2	0·3	Spur	2·2	3·7
	500									
Na_2CO_3		38·5	37·4	31·5	38·6	35·4	26·8	37·0	34·2	25·5
Na_2O		3·3	3·9	6·8	3·3	5·1	6·7	4·2	5·7	6·8
Na_2S		0·2	0·3	0·7	0·3	0·4	4·7	0·3	0·4	5·9
	1000									
Na_2CO_3		40·2	35·9	34·2	38·6	34·2	31·1	35·2	31·4	23·2
Na_2O		2·3	4·4	5·4	3·3	6·0	6·6	5·0	6·3	6·0
Na_2S		0·3	0·5	0·8	0·3	0·8	2·0	0·3	0·8	7·8
	2000									
Na_2CO_3		38·2	36·1	37·9	37·6	34·7	33·1	34·5	31·5	19·5
Na_2O		3·3	4·7	3·3	3·8	5·9	6·2	5·3	6·3	6·[illegible]
Na_2S		0·2	0·5	0·6	0·4	0·5	1·0	0·5	1·5	10·[illegible]

Es zeigt sich also Folgendes: 1) Die Menge entstandenen Aetznatrons nimmt mit der Dauer der Digestion und mit der Temperaturerhöhung zu, sie hängt dagegen nicht wesentlich ab von der Wassermenge. 2) Der Schwefelnatriumgehalt der Lauge wächst bei steigender Wassermenge wenig, mehr durch Temperaturerhöhung und Verlängerung der Digestionszeit. 3) Die Mengen gebildeten Aetznatrons und Schwefelnatriums zeigen kein bestimmtes Verhältniss zu einander. Die Verminderung im Natriumcarbonatgehalt hängt nicht nur ab von der Bildung des Aetznatrons, sondern steht auch mit der Menge gebildeten Schwefelnatriums in Beziehung, so dass also dieses letztere direct aus dem Carbonat zu entstehen scheint und nicht auf Kosten des Aetznatrons.

Weitere Versuche von **Kolb** beziehen sich auf die **Löslichkeit** resp. **Zersetzbarkeit des Schwefelcalciums** durch:

1) Wasser . . . . . ($2CaS + 2H_2O = CaH_2S_2 + CaH_2O_2$).
2) Natriumcarbonat . ($CaS + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2S$).
3) Aetznatron . . . . ($CaS + 2NaHO = CaH_2O_2 + Na_2S$).

Er fand Folgendes:

1) Schwefelcalcium wird von reinem Wasser nur sehr wenig zersetzt. 1 l Wasser löste nach zweistündigem Kochen nur 0·27 g, nach 48stündiger Digestion bei

10°	18°	40°	60°	90°
0·15	0·23	0·30	0·48	0·33 g Schwefelcalcium.

Chlornatrium scheint eine geringe Verminderung, Natriumsulfat eine geringe Vermehrung der obigen Löslichkeitsverhältnisse zu bewirken.

2) Gesättigte Sodalösung wirkt fast gar nicht auf Schwefelcalcium, dagegen tritt bei steigender Verdünnung immer grössere Zersetzung ein. Dieselbe wächst ferner durch Erhöhung der Temperatur und der Digestionsdauer. Gegenwart von Aetznatron in geringer Menge verlangsamt die Zersetzung bedeutend.

3) Verdünnte Aetznatronlösung (mit 3·15 g Na_2O im Liter) zersetzt sowohl in der Kälte als auch bei der Siedehitze nur Spuren von Schwefelcalcium. Concentrirtere Lösungen (mit 16 bis 79 g Na_2O im Liter) bewirken bei 48stündiger Digestion und Erwärmen auf 40, 60 oder 100° nach und nach Zersetzung, die um so erheblicher ist, je mehr Natron in der Flüssigkeit vorkommt.

Die Tabelle auf folgender Seite enthält nähere Angaben über die Verminderung, welche der Natriumcarbonatgehalt der Flüssigkeit durch Einwirkung des Schwefelcalciums erleidet, sowie über den Einfluss des Aetznatrons, welches entweder als solches zugefügt oder mittelst Kalk erzeugt wurde.

Für die Praxis folgt aus diesen Versuchen, dass es zweckmässig ist, das Auslaugen der Rohsoda 1) rasch, 2) mit möglichst wenig Wasser und 3) bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Je vollkommener diese Bedingungen erfüllt werden, desto weniger Schwefelnatrium wird die Flüssigkeit enthalten.

Bekanntlich ist die Gegenwart von Schwefelnatrium in den Laugen besonders dadurch nachtheilig, weil dasselbe auf das in der Rohsoda stets vorkommende Eisenoxyd einwirkt und sich mit diesem in Aetznatron und Schwefeleisen umsetzt, welch letzteres mit einem anderen Theil Schwefelnatrium zu einem Sulfosalz sich vereinigt. Diese Verbindung bewirkt schon in kleiner Menge eine grüne, gelbe oder gelbbraune Färbung der Laugen und kann auch zu Färbungen der trockenen Soda Veranlassung geben. Ueber das Schwefelnatrium-Schwefeleisen theilt J. Kolb[1]) ebenfalls Beobachtungen mit. Er fand, dass Concentriren der Flüssigkeit und Steigerung der Temperatur die Bildung desselben befördert, wogegen es sich beim Verdünnen und Erkalten als schwarzer

[1]) Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] X, 106; Wagn. Jahresber. 1867, 182.

Ueberschüssiges CaS behandelt mit 1 l einer wässerigen Lösung enthaltend:			Von 100 Thln. Na_2CO_3 sind durch Umwandlung in Schwefelnatrium verschwunden nach der Digestionszeit von:		
Na_2CO_3	Na_2O	CaO	6 Stunden bei 15°	48 Stdn. bei 15°	48 Stdn. bei 60°
g	g	g			
37	—	—	4·75	21·5	32·5
37	—	5	1·19	9·2	22·4
80	—	—	1·25	6·1	17·0
80	—	5	0·71	1·3	14·0
80	5	—	0·68	1·1	11·2
130	—	—	0·51	2·4	3·2 } [1]
130	—	10	Spuren	0·9	3·1 } [1]
285	—	—	0·20	1·8	4·8
285	10	—	Spuren	1·1	3·4
285	—	10	Spuren	0·9	3·1

Niederschlag abscheidet. Ebenso wird die Verbindung, welche in der Flüssigkeit entweder gelöst oder vielleicht nur suspendirt enthalten ist, durch Zusatz von Ammoniaksalzen sowie durch Kochsalz zur Ausfällung gebracht. Concentrirt man die Sodalaugen sofort, nachdem sie die Auslaugeapparate verlassen haben, so bleibt das Sulfosalz in Suspension und es resultiren gefärbte Producte. Um dies zu verhindern, würde es daher zweckmässig sein, die Laugen in den Klärbassins, worin man dieselben ansammelt, längere Zeit in wenig concentrirtem und zugleich abgekühltem Zustande der Ruhe zu überlassen.

Die Zersetzung des Sulfosalzes sowie des reinen Schwefelnatriums kann indess auch durch Oxydation geschehen, wobei sich Schwefeleisen abscheidet und Natriumsulfit, besonders aber Hyposulfit entsteht. Gossage[2]) liess zu diesem Behufe die Lauge wiederholt durch einen mit Cokestücken gefüllten Thurm fliessen, in welchem ein Luftstrom emporstieg. J. Hargreaves[3]) treibt mit Hilfe eines Dampfinjectors Luft durch die Lauge. Die letztere befindet sich in einem Cylinder, welcher

[1]) Nach zweistündigem Kochen. [2]) Gossage, A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 27. [3]) Hargreaves, Wagn. Jahresber. 1866, 131.

nahe über dem Boden einen zweiten durchlöcherten besitzt, und unter diesem mündet das Einströmungsrohr. Beträgt die Höhe der Flüssigkeitsschicht etwa 5 Fuss und wendet man einen Dampfdruck von 40 Pfund pr. Quadratzoll an, so ist die Oxydation des Schwefelnatriums gewöhnlich in drei bis fünf Stunden beendigt.

Zur Abscheidung der Sulfide sind endlich Metalloxyde und Salze in Vorschlag gebracht worden. J. Kolb empfiehlt Eisenvitriol, wodurch Eisenmonosulfid entsteht, welches von Natriumcarbonat sowie Aetznatron nicht angegriffen wird und rasch ausfällt. E. A. Parnell [1]) hat ein Patent auf die Anwendung von Zinkcarbonat mit Zinkoxyd genommen, welche beide in frisch dargestelltem feuchten Zustande der Lauge zugesetzt werden. Durch die Einwirkung auf Schwefelnatrium entsteht unlösliches Schwefelzink nebst Natriumcarbonat und Aetznatron.

Abdampfen der Lauge, Darstellung der calcinirten und krystallisirten Soda. Hinsichtlich dieser Operationen sind zu den bereits in A. W. Hofmann's Bericht von 1862 [2]) angeführten Verfahrungsweisen (Anwendung der Bootpfannen von Gamble, — Auswaschen des Abdampfproductes mit einer Lösung von reinem Natriumcarbonat, welche die fremden Salze löst (Ralstone), — Abdampfen auf bestimmte Bruchtheile des ursprünglichen Volums in graduirten Pfannen nach Kuhlmann etc.) keine wesentlichen Verbesserungen hinzugekommen. Die Lauge wird wie früher in Pfannen mit unter- oder oberschlächtigem Feuer concentrirt, unter Nachfliessenlassen neuer Mengen, und das sich abscheidende Sodasalz ($Na_2CO_3 + H_2O$) von Zeit zu Zeit herausgezogen (gesoggt), worauf dann das Calciniren desselben in einem Flammofen erfolgt. Die schliesslich bleibende von Schwefeleisen-Schwefelnatrium (wenn solches nicht vorher zerstört worden ist) roth gefärbte Mutterlauge, die sogenannte Rothlauge, dient zur Herstellung von Aetznatron. Oder man dampft die Sodalauge in Pfannen mit oberschlächtigem Feuer vollständig zur Trockne, und bewirkt durch nachheriges Erhitzen in einem Flammofen die Oxydation des Schwefelnatriums und die Ueberführung des beigemengten Aetznatrons in Carbonat.

Bezüglich der beim Abdampfen nach der ersteren Methode erfolgenden allmählichen Abscheidung der verschiedenen Salze der Rohsodalauge hat J. Kolb [3]) Mittheilungen veröffentlicht. Er bemerkt, dass aus einem Gemenge von Natriumsulfat, Carbonat, Chlornatrium und Aetznatron sich das Sulfat grösstentheils zuerst, und zwar um so schneller ausscheidet, je kaustischer die Lauge ist. Zugleich beginnt auch die Ausfällung der Soda, welche indess durch die Gegenwart des

---

[1]) E. A. Parnell, Engl. Pat. 2. Sept. 1870, Nro. 2399. [2]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 26, 27. [3]) Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] X, 106; Wagn. Jahresber. 1867, 184.

Kochsalzes beeinflusst wird. Ist kein Kochsalz zugegen, so sind die zuerst abgeschiedenen Niederschläge ärmer an Soda als die späteren, indem die gleichzeitige Abscheidung des Sulfats sich vermindert. Bei Gegenwart von viel Kochsalz ist das Verhalten umgekehrt, die ersten Niederschläge sind am sodareichsten, später mischt sich mehr und mehr Kochsalz bei. Enthält die Lauge gleichzeitig viel Kochsalz und Sulfat, so nimmt der Sodagehalt der Niederschläge erst zu, bleibt dann eine kurze Zeit stationär und fällt nachher wieder. Das Aetznatron, welches die Ausfällung aller drei Salze begünstigt, bleibt bis zuletzt in der Mutterlauge.

In Betreff der Darstellung von krystallisirter Soda sind keine Neuerungen zu bemerken.

Aetznatron. Zu dessen Gewinnung dient wie bekannt die Mutterlauge von der Abscheidung des Sodasalzes. Soll dieselbe reich an Aetznatron werden, so wird schon bei der Herstellung der Rohsoda die Menge der Steinkohle in der Leblanc'schen Mischung etwas vergrössert, die Schmelzung länger andauern gelassen und die nachherige Auslaugung mit Wasser von 50° Temp. vorgenommen. Nachdem durch Concentriren die Abscheidung des Natriumcarbonats und der anderen Salze bewirkt worden ist, wird die durch Schwefelnatrium-Schwefeleisen roth gefärbte Mutterlauge (Rothlauge) in eisernen Kesseln weiter eingedampft. Hierbei ist es nun nöthig, die Schwefelverbindungen zu zerstören, und man hat dies bis vor wenigen Jahren namentlich auf die Weise bewerkstelligt, dass man in die bis auf eine Temperatur von ungefähr 155° erhitzte Masse Natronsalpeter eintrug, wodurch unter Ammoniak- und Stickstoffentwickelung das Schwefelnatrium zu Sulfat und das Schwefeleisen zu Eisenoxyd oxydirt wird. Um den Verbrauch an Natronsalpeter zu verringern, kann die Lauge vor dem Eindampfen mittelst atmosphärischer Luft nach den bereits oben angeführten Verfahren von Gossage oder Hargreaves zum Theil oxydirt werden[1].

Diese Entschwefelungsmethode ist gegenwärtig vollständig durch eine andere verdrängt worden, welche W. Helbig[2]) vorgeschlagen hat. Nach derselben werden die Aetzlaugen wie gewöhnlich in gusseisernen Kesseln eingedampft, wobei zunächst ein Concentrationsgrad eintritt, bei welchem Zersetzung der in der Flüssigkeit enthaltenen Cyan- und Ferrocyanverbindungen unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von Graphit erfolgt. Ist das hierdurch bewirkte Aufschäumen vorüber,

---

1) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 27, 28. Daselbst ist auch bereits das Verfahren von Ordway (Zusatz von Eisenoxyd) angeführt. Das im Handel vorkommende mit Natronsalpeter behandelte Aetznatron enthält oft erhebliche Mengen von Natriumnitrit. 2) W. Helbig, Engl. Pat. 1870, 5. Juli, Nro. 1903; Dingl. pol. J. 206, 375; Wagn. Jahresber. 1872, 257.

so erhitzt man stärker, bis die Masse in rothglühenden Fluss geräth, und bläst durch dieselbe hierauf mittelst eines eingetauchten eisernen Rohres, welches mit einer Pumpe in Verbindung steht, einen Strom Luft hindurch. Der Kessel wird dabei mit einem Deckel versehen, da die Masse in starkes Wallen kommt. Die Operation ist beendigt, wenn eine herausgenommene Probe kein Schwefelnatrium mehr erkennen lässt; man entfernt dann das Feuer und überlässt den Kessel der Ruhe. Die Eisenoxydtheilchen senken sich und nach einiger Zeit kann das Abschöpfen des weissen Aetznatrons auf gewöhnliche Weise vorgenommen werden. Die tieferen Schichten liefern ein roth gefärbtes Product.

In dem Etablissement zu Dieuze (Elsass-Lothringen) wird das in den rothen Mutterlaugen enthaltene Schwefeleisen-Schwefelnatrium durch Zusatz einer bestimmten Menge Bleisulfat zersetzt. Es entsteht Natriumsulfat und Schwefelblei, welches sich mit dem Schwefeleisen niederschlägt, während die Lauge vollständig klar wird.

Zur Darstellung hochgrädiger (über 70 p. C. haltiger) Aetznatronsorten, wie sie z. B. für die Fabrikation feiner Toiletteseifen erforderlich sind, wird noch meistens das alte Verfahren der Zersetzung von Sodalösung mit Kalk angewandt. Die erstere darf dabei höchstens das specif. Gew. 1·12 haben. Wie Norman Tate[1]) bemerkt, hält der entstehende Calciumcarbonatniederschlag 2·5 bis 3 p. C. (nach Kynaston 5 bis 6 p. C.) Aetznatron zurück. In einigen englischen Fabriken soll die zuerst erhaltene verdünnte Natronlauge erst in einem Dampfkessel bis zum Vol.-Gew. 1·24 bis 1·25 eingekocht werden, unter Verwendung des Dampfes als Triebkraft, dann weiter in Pfannen und zuletzt in Kesseln. — Nackh & Co.[2]) in Wien stellen aus dem abfallenden Calciumcarbonat durch Zersetzung mit Schwefelsäure Kohlensäure für Sodawasserfabriken dar, und verwenden ferner das erhaltene Calciumsulfat durch Vermischen mit einem anderen Theil Carbonat zur Herstellung von Schreibkreide.

H. Deacon[3]) hat sich ein Verfahren zur Abscheidung von Aetznatron im krystallisirten wasserhaltigen Zustande patentiren lassen. Die Natronlauge wird erst bis zum Siedepunkte 177° eingedampft, dann auf 70° abkühlen gelassen, und hierauf in gusseiserne halbkugelförmige Krystallisirgefässe abgezogen. Es soll jetzt ein wasserhaltiges Hydrat (dessen Zusammensetzung nicht angegeben wird) auskrystallisiren; ist die Temperatur auf 50° gesunken, so lässt man die Mutterlauge durch eine im Boden der Schalen befindliche Oeffnung abfliessen. Durch äussere Erwärmung der Kessel mittelst Dampf werden die anhaftenden Krystalle geschmolzen und die Flüssigkeit in die Versendungsgefässe

---

[1]) Norman Tate, Wagn.-Jahresber. 1862, 230. [2]) Nackh, Wagn. Jahresber. 1872, 257. [3]) Deacon, Wagn. Jahresber. 1863, 230.

abgefüllt, worin sie wieder erstarrt; oder man bewirkt durch stärkeres Erhitzen vollständige Entwässerung.

N. Glendinning und Edger[1]) machen darauf aufmerksam, dass wasserhaltiges Aetznatron, welches im geschmolzenen Zustand in Fässer gegossen und darin erstarren gelassen wird, bei der Analyse einen verschiedenen Alkaligehalt zeigen kann, je nachdem die Probe vom Rande oder aus der Mitte des Fasses stammt.

Ueber ein krystallisirtes, wasserhaltiges Aetznatron hat O. Hermes zwei Mittheilungen[2]) veröffentlicht. Er erhielt dasselbe durch Abkühlen concentrirter Natronlauge vom Vol.-Gew. 1·365 bis 1·385 auf eine Temperatur von unter 0°. Die durchsichtigen Krystalle, welche schon bei + 6° schmelzen, entsprechen der Formel $2 NaOH + 7 H_2O$ und bilden rhombische Prismen.

Die Darstellungsweisen von Aetznatron aus anderen Natriumverbindungen als der Soda folgen in späteren Capiteln. Dagegen ist hier noch der Gewinnung von chemisch reinem Aetznatron aus Natrium durch Einwirkung desselben auf Wasser zu erwähnen, welche in der Fabrik der Magnesium-Metal-Company zu Manchester betrieben wird[3]). Zur Ausführung der Reaction dient eine halbkugelförmige, etwa 18 l fassende Silberschale, um welche ein Strom kalten Wassers fliesst. Man bringt in dieselbe abwechselnd einzelne Tropfen Wasser und hierauf Stücke Natrium von 1½ Zoll Querschnitt. Durch Schwenken des Gefässes wird dem zerfliessenden Metall eine möglichst grosse kalte Oberfläche dargeboten, wodurch Explosionen vermieden werden. Es entsteht eine milchige Flüssigkeit, und zuletzt ein dicker Rückstand, welchen man durch Erhitzen zum Rothglühen vom überschüssigen Wasser befreit.

Verluste an Soda bei dem Leblanc'schen Fabrikationsverfahren. Ueber diesen Gegenstand sind Mittheilungen erschienen von C. R. Wright[4]), J. Hargreaves[5]) und namentlich von Scheurer-Kestner[6]). Nach den Angaben der beiden ersteren findet man von dem Natriumgehalt des ursprünglich angewandten Kochsalzes nur 80 bis 86 p. C. in der Soda wieder, es gehen also (in englischen Fabriken) 14 bis 20 p. C. verloren. Diese Verluste vertheilen sich auf folgende Ursachen: 1. Unvollständige Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat. 2. Unvollständige Zersetzung des Sulfats im Sodaofen. 3. Mecha-

[1]) Glendinning & Edger, Chem. News 1873, Nro. 700, 199; Wagn. Jahresber. 1873, 262. [2]) Hermes, 1) Pogg. Ann. CXIX, 170; 2) Deutsch chem. Ges. Ber. 1870, 122. [3]) Dingl. pol. J. CLXXXVI, 307. [4]) Wright, Chem. News 1867, Nro. 390, 259; Wagn. Jahresber. 1867, 186. [5]) Hargreaves, Chem. News 1867, Nro. 397, 17; Wagn. Jahresber. 1867, 186. [6]) Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. 1870, II, 122; Wagn. Jahresber. 1870, 178.

nisches Fortführen von Theilchen aus dem Ofen in die Abzugscanäle. 4. Verflüchtigung von Natrium (?) oder Natriumverbindungen beim Schmelzprocess. Wie Scheurer-Kestner mittheilt, tritt ein Verdampfen von metallischem Natrium durchaus nicht ein, denn er fand, vorausgesetzt, dass die Temperatur beim Schmelzprocess nicht über den gewöhnlichen Grad hinausgetrieben worden war, in der Rohsoda alles Natrium des angewandten Sulfates wieder. Ein gleiches Resultat ergab sich auch bei Versuchen, welche Usiglio in dem Etablissement zu Chauny ausgeführt hatte. — Bei zu starkem Erhitzen kann jedoch Verflüchtigung von etwas Chlornatrium eintreten. — 5) Bildung von anderweitigen Natriumverbindungen, wie Schwefelnatrium, Cyannatrium, Schwefelcyannatrium, Ferrocyannatrium u. s. w.; welche bei den späteren Processen nicht in Carbonat übergehen. — 6) Entstehung unlöslicher Natriumverbindungen durch Einwirkung der Kieselsäure, Thonerde u. s. w., des Kalksteines und der Kohle sowie der Ofenmaterialien. Dieselben bleiben beim Auslaugen zurück, und es kann hierdurch nach Scheurer-Kestner ein Verlust von ungefähr 5 p. C. Natrium, zuweilen aber noch ein weit grösserer entstehen. 7) Unvollständige Auslaugung. Wenn beim Schmelzprocess nicht hoch genug erhitzt worden war, wird in Folge ungenügender Kohlenoxydentwickelung die Rohsoda zu wenig porös und laugt sich dann schlecht aus. 8) Versickern und Verstreuen der Materialien beim Abdampfen, Calciniren und während des Transportes.

In einer neueren Abhandlung zeigt Scheurer-Kestner[1]), dass eine constante Ursache des Natriumverlustes in dem Vermögen des Kalkhydrats liegt, eine gewisse Menge von Natriumcarbonat festzuhalten, welche sich durch Auslaugen gar nicht mehr entfernen lässt. Je mehr man die Menge des Kalksteins in der Leblanc'schen Mischung vergrössert, desto erheblicher ist der Natriumgehalt des ausgelaugten Sodarückstandes. Versuche, welche in der Fabrik zu Thann ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

Auf 100 Thle. Natriumsulfat verwandter Kalkstein	Natriumgehalt des bei 100° getrockneten Auslaugerückstandes
95 Thle.	0·39 p. C.[2])
98 „	0·59 „
102 „	0·86 „
107·5 „	1·27 „
111 „	1·30 „
112 „	1·36 „ [3])

[1]) Scheurer-Kestner, Ann. Chim. Phys. [4] XXVIII, 506; Wagn. Jahresber. 1873, 258. [2]) Im Mittel aus 5 Versuchen, welche 0·41 — 0·35 — 0·41 — 0·39 — 0·38 p. C. Na ergaben. [3]) Im Mittel aus 5 Versuchen, welche 1·30 — 1·28 — 1·30 — 1·54 — 1·41 p. C. Na ergaben.

Die zu den Mischungen verwandten zwei Sorten Steinkohle besassen einen Aschengehalt von 10 bis 12 p. C. und 18 bis 20 p. C. Ein Einfluss dieser verschiedenen Menge auf den Natriumgehalt des Auslaugerückstandes liess sich nicht erkennen.

Kaustisches Natron wird nach Scheurer-Kestner vom Kalkhydrat nicht absorbirt, sondern nur Soda.

Es zeigte sich ferner der Natriumgehalt des von einer porösen Rohsoda stammenden Auslaugerückstandes kleiner als derjenige von einer dichten. Der erstere enthielt 1·44 p. C. Na, der zweite 1·97. Als beide Rohsodasorten erst fein zerrieben und dann mit Wasser ausgelaugt wurden, fand sich in den Rückständen nur 0·80 bis 0·85 p. C. Na.

Nach Wright (a. a. O.) ist in englischen Fabriken (1867) die Grösse dieser einzelnen Verluste bei einem Gesammtverlust von 20·24 p. C. Natrium ungefähr folgende:

Unzersetztes Sulfat	3·49	p. C.
Verflüchtigung von Natrium . .	1·14	„
Unlösliche Natriumverbindungen	5·44	„
Unvollständige Auslaugung . .	3·61	„
Abdampfen und Calciniren . .	6·56	„
	20·24	p. C.

Einige weitere Angaben über Fabrikationsverluste haben J. Glover[1]) und J. Mactear[2]) mitgetheilt.

In deutschen Fabriken beträgt die Ausbeute durchschnittlich auf 100 Theile reines Natriumsulfat 64 Theile reines Carbonat, statt der theoretischen Menge 74·6. Es gehen also 14 p. C. Natrium aus dem Sulfat verloren.

Die Nutzbarmachung der Sodarückstände ist in dem nachfolgenden Artikel von Herrn Dr. Tiemann abgehandelt.

Analysen der verschiedenen Producte der LeBlanc'schen Fabrikation sind in grosser Zahl veröffentlicht worden; wir übergehen dieselben, da sie meist nur locales Interesse besitzen. Ueber die betreffenden analytischen Methoden liegen Mittheilungen vor von Lestelle[3]), Scheurer-Kestner[4]), Lunge[5]), Richters[6]). — Rammelsberg[7]) und Schöne fanden in einer unreinen Soda, welche sich bei Aetznatrongewinnung vor dem vollständigen Verdampfen der Lauge abgeschieden hatte, kleine gelbe und rothe octaedrische Krystalle, de-

---

[1]) Glover, Chem. News 1871, Nro. 584, 56; Wagn. Jahresber. 1871, 242. [2]) Mactear, Chem. News 1872, Nro. 636, 54 und Nro. 641, 116; Wagn. Jahresber. 1872, 256. [3]) Lestelle, Ann. chim. phys. [3] LXVI, 172. [4]) Scheurer-Kestner, Repert. chim. appl. 1863, 19. [5]) Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 205. [6]) Richters, Dingl. pol. J. CXCII, 60. [7]) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1864, 680.

ren Farbe von einem Vanadingehalte herrührte. Ferner wurde aus der Masse ein Natriumphosphat von der Formel $Na_3PO_4 + 10H_2O$ erhalten. — Scheurer-Kestner[1]) wies in einer Rohsoda Selensäure nach. — Fresenius[2]) macht auf das Vorkommen von Arsen in Soda aufmerksam.

J. Pattinson[3]) hat eine tabellarische Zusammenstellung der in verschiedenen Ländern gebräuchlichen alkalimetrischen Grade gegeben. Die Werthbestimmung der Soda geschieht in Deutschland nach ihrem Procentgehalt an Na_2CO_3; in Frankreich wird entweder der Procentgehalt an Na_2O (Gay-Lussac'sche Grade) zu Grunde gelegt, oder die sogenannte Descroizilles'schen Grade, welche angeben, wie viel Theile Schwefelsäure (H_2SO_4) von 100 Theilen der untersuchten Soda neutralisirt werden. In England wird die Soda nach ihrem Gehalt an Na_2O verkauft, wobei jedoch für Natrium das alte Atomgewicht 24 (statt 23) in Anwendung ist. Die von Pattinson gegebene Tabelle mag ihrer Nützlichkeit wegen hier eine Stelle finden. In derselben enthält:

Col. I. die Gay-Lussac'schen Grade, d. h. die Procente an Na_2O (Aeq. 62, entsprechend 106 Na_2CO_3).
„ II. die deutschen Grade. Procente an Na_2CO_3 (Aeq. 106).
„ III. die englischen Grade, bei welchen Na = 24 angenommen, und demnach (wenn C = 12 und O = 16) 64 Thle. Na_2O 108 Thln. Na_2CO_3 entsprechen. Es ist somit 1 Grad Gay-Lussac = 1·013 engl. Graden.
„ IV. die Descroizilles'schen Grade, d. h. die den Procenten an Na_2CO_3 (Aeq. 106) entsprechenden Anzahl Theile Schwefelsäure H_2SO_4 (Aeq. 98).

[1]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXX, 1352; Wagn. Jahresber. 1870, 179; Unger (Ann. Chem. Pharm. LXXXI, 324) giebt an, in der Rohsoda auch Titan, Tantal, Molybdän, Cobalt und Nickel gefunden zu haben. [2]) Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem. 1867, 201. [3]) Pattinson, Chem. News 1869, Nro. 483, 112; Wagn. Jahresber. 1869, 194.

Gay-Lussac'-sche Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles'sche Grade H_2SO_4	Gay-Lussac'-sche Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles'sche Grade H_2SO_4
30	51·29	30·39	47·42	54	92·32	54·71	85·35
30·5	52·14	30·90	48·21	54·5	93·18	55·22	86·14
31	53·00	31·41	49·00	55	94·03	55·72	86·93
31·5	53·85	31·91	49·79	55·5	94·89	56·23	87·72
32	54·71	32·42	50·58	56	95·74	56·74	88·52
32·5	55·56	32·92	51·37	56·5	96·60	57·24	89·31
33	56·42	33·43	52·16	57	97·45	57·75	90·10
33·5	57·27	33·94	52·95	57·5	98·31	58·26	90·89
34	58·13	34·44	53·74	58	99·16	58·76	91·68
34·5	58·98	34·95	54·53	58·5	100·02	59·27	92·47
35	59·84	35·46	55·32	59	100·87	59·77	93·26
35·5	60·69	35·96	56·11	59·5	101·73	60·28	94·05
36	61·55	36·47	56·90	60	102·58	60·79	94·84
36·5	62·40	36·98	57·69	60·5	103·44	61·30	95·63
37	63·26	37·48	58·48	61	104·30	61·80	96·42
37·5	64·11	37·99	59·27	61·5	105·15	62·31	97·21
38	64·97	38·50	60·06	62	106·01	62·82	98·00
38·5	65·82	39·00	60·85	62·5	106·86	63·32	98·79
39	66·68	39·51	61·64	63	107·72	63·83	99·58
39·5	67·53	40·02	62·43	63·5	108·57	64·33	100·37
40	68·39	40·52	63·22	64	109·43	64·84	101·16
40·5	69·24	41·03	64·01	64·5	110·28	65·35	101·95
41	70·10	41·54	64·81	65	111·14	65·85	102·74
41·5	70·95	42·04	65·60	65·5	111·99	66·36	103·53
42	71·81	42·55	66·39	66	112·85	66·87	104·32
42·5	72·66	43·06	67·18	66·5	113·70	67·37	105·11
43	73·52	43·57	67·97	67	114·56	67·88	105·90
43·5	74·37	44·07	68·76	67·5	115·41	68·39	106·69
44	75·23	44·58	69·55	68	116·27	68·89	107·48
44·5	76·08	45·08	70·34	68·5	117·12	69·40	108·27
45	76·94	45·59	71·13	69	117·98	69·91	109·06
45·5	77·80	46·10	71·92	69·5	118·83	70·41	109·85
46	78·66	46·60	72·71	70	119·69	70·92	110·64
46·5	79·51	47·11	73·50	70·5	120·53	71·43	111·43
47	80·37	47·62	74·29	71	121·39	71·93	112·23
47·5	81·22	48·12	75·08	71·5	122·24	72·44	113·02
48	82·07	48·63	75·87	72	123·10	72·95	113·81
48·5	82·93	49·14	76·66	72·5	123·95	73·45	114·60
49	83·78	49·64	77·45	73	124·81	73·96	115·39
49·5	84·64	50·15	78·24	73·5	125·66	74·47	116·18
50	85·48	50·66	79·03	74	126·52	74·97	116·97
50·5	86·34	51·16	79·82	74·5	127·37	75·48	117·76
51	87·19	51·67	80·61	75	128·23	75·99	118·55
51·5	88·05	52·18	81·40	75·5	129·08	76·49	119·34
52	88·90	52·68	82·19	76	129·94	77·00	120·13
52·5	89·76	53·19	82·98	76·5	130·79	77·51	120·92
53	90·61	53·70	83·77	77	131·65	78·01	121·71
53·5	91·47	54·20	84·56	77·5	132·50	78·52	122·50

II. Andere Darstellungsweisen von Soda und Aetznatron aus Kochsalz.

A. Direct aus Kochsalz, ohne Ueberführung desselben in Sulfat.

1. **Mittelst Ammoniak und Kohlensäure. Ammoniak-Process.** Unter den zahlreichen Methoden, welche zur directen Ueberführung des Kochsalzes in Soda vorgeschlagen worden sind, hat, wie schon Eingangs erwähnt, das Ammoniakverfahren in der neuesten Zeit eine hervorragende Bedeutung gewonnen. Bekanntlich gründet sich dasselbe darauf, dass wenn eine ammoniakalische Kochsalzlösung mit Kohlensäure gesättigt wird, das entstehende Ammoniumbicarbonat sich mit dem Chlornatrium in Salmiak und Natriumbicarbonat umsetzt, wobei das letztere als krystallinisches Pulver ausfällt. Aus der davon getrennten Flüssigkeit gewinnt man mittelst Kalk oder Magnesia wieder die ursprüngliche Menge Ammoniak, welche von Neuem in den Process eingeht. Das Natriumbicarbonat wird durch Erhitzen in Soda umgewandelt und die dabei entwickelte Kohlensäure ebenfalls wieder benutzt. Als Abfallproducte entstehen demnach bloss Chlorcalcium oder Chlormagnesium, welch letzteres durch Zersetzung mittelst überhitztem Wasserdampf in Magnesia und Salzsäure übergeführt werden kann. In diesem Falle lässt die Methode theoretisch an Vollkommenheit nichts zu wünschen übrig.

Wie bereits in dem Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862 [1]) mitgetheilt ist, wurde zuerst in England im Jahre 1838 an H. Dyar & J. Hemming (in Gemeinschaft mit Gray & Harrison) auf dieses Verfahren ein Patent ertheilt, dem nachher mindestens 20 weitere [2]) folgten. Zur praktischen Ausführung gelangte dasselbe erst im Jahre 1855 durch Th. Schlösing & E. Rolland, welche zu Puteaux bei Paris eine Versuchsfabrik errichteten. Dieselbe producirte innerhalb zweier Jahre etwas über 6000 Centner Soda und obgleich sie nachher in Folge äusserer Umstände wieder einging, stellten doch die Re-

---

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 29. [2]) 1839 Delaunay, Paris; 1840 H. Watterton; 1842 Canning, Paris; 1852 Grimes, Paris; 1854 Türck, Nancy; Schlösing, Paris; W. Gossage, Engl.; 1855 Johnson; Corradoux, Belfort; 1857 Th. Bell; 1858 Schlösing und Rolland; 1861 und 1863 E. Solvay; 1871 J. Young; 1872 E. Solvay; J. Boulouvard, Marseille; J. Young & W. Gossage. (Siehe österr. Ausst.-Ber.: Die chem. Grossindustrie von A. Bauer, S. 11.)

sultate der Sache ein günstiges Prognostikon. Vom Jahre 1861 an beschäftigte sich E. Solvay in Brüssel mit dem Ammoniakverfahren, und gab demselben einen neuen Aufschwung. Er eröffnete 1865 zu Couillet bei Charleroi eine Fabrik, deren Producte bereits 1867 auf der Pariser Ausstellung vorlagen und die in ihrem jetzigen Zustand (1873) jährlich über 80 000 Centner Soda von grosser Reinheit [1]) liefert. Die Verdienste Solvay's sowie Schlösing & Rolland's um die Einführung der Methode sind von der Jury der Wiener Ausstellung durch Ertheilung des Ehrendiploms ausgezeichnet worden. Bis zu welchem Grade das Ammoniakverfahren, dessen Werth namentlich in der Herstellung sehr hochgradiger und schwefelsäurefreier Soda liegt, mit dem Leblanc'schen in Concurrenz treten wird, lässt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit absehen. Fabriken, welche nach der betreffenden Methode arbeiten, existiren bereits in verschiedenen Ländern; in Deutschland haben namentlich die Herren Honigmann in Aachen und Gerstenhöfer in Freiberg die Errichtung solcher in die Hand genommen und bereits mehrere in Betrieb gesetzt, wie zu Wyhlen in Baden, Grevenberg bei Aachen und in Nürnberg (Production 70 Ctr. täglich).

Der Schwerpunkt des Verfahrens liegt hauptsächlich in der Herstellung zweckmässiger Apparate zur Sättigung der ammoniakalischen Kochsalzlösung mit Kohlensäure, sowie zur möglichst vollständigen Wiedergewinnung des Ammoniaks. Die wesentlichsten bis jetzt veröffentlichten Beschreibungen über das Fabrikationsverfahren, soweit eine Wiedergabe derselben ohne Zeichnungen möglich ist, sind folgende:

Schlösing & Rolland haben die in ihrer Versuchsfabrik angewandten zum Theil sehr complicirten Apparate sowie die gemachten Erfahrungen in einer ausführlichen Abhandlung [2]) beschrieben. Sie unterscheiden bei der Fabrikation fünf Operationen, deren jede besonderer Vorrichtungen bedarf, nämlich:

I. Behandlung der Kochsalzlösung mit Ammoniak und Kohlensäure.
II. Filtration und Auswaschung des Natriumbicarbonats.
III. Erhitzung des Bicarbonats zur Umwandlung in Soda und Gewinnung der dabei entwickelten Kohlensäure.
IV. Erhitzung des Filtrats zur Austreibung von absorbirter Kohlensäure und Ammoniak und zur Zersetzung des Salmiaks durch Aetzkalk.
V. Darstellung von Kohlensäure und Aetzkalk.

Zur Ausführung der Operation I. wird eine Kochsalzlösung angewandt, welche auf 100 Thle. Wasser 30 Thle. Salz enthält, in dieselbe so

[1]) Die davon auf der Wiener Ausstellung vorgelegten Proben enthielten: 96·23 p. C. Na_2CO_3, 0·64 p. C. NaCl, 0·02 p. C. Na_2SO_4, 3·11 p. C. Wasser und Spuren von Magnesiumcarbonat; Wagn. Jahresber. 1873, 257. [2]) Schlösing u. Rolland, Ann. chim. phys. [4], XIV, 5, (1868).

lange Ammoniakgas geleitet bis 22 Thle. des letzteren aufgenommen sind, und hierauf der Einwirkung überschüssiger Kohlensäure unterworfen. Hierzu dienen erst Kalkofengase (mit 28 bis 30 p. C. CO_2) und nachher, da die Absorption sich allmälig verlangsamt, die reine Kohlensäure, welche bei der Zersetzung des Natriumbicarbonats (Operat. III.) gewonnen wird. Die Behandlung mit den Gasen geschieht in einer Anzahl (z. B. vier, *A B C D*) horizontal liegender geschlossener Cylinder von Eisenblech (Länge 4 m, Durchmesser 1 m), die durch Röhren mit einander in Verbindung stehen. Die Salzlösung tritt in den Cylinder *A* ein, geht dann nach *B*, wo die Sättigung mit Ammoniakgas stattfindet (es wird hier auch schon vorher mit Ammoniak behandelte Salzlauge eingelassen) und hierauf nach *C* und *D* [1]). Ein vor *A* befindlicher Ventilator saugt in *C* Kalkofengase, und in *D* reine Kohlensäure ein; bei der Einwirkung findet keine Zuhülfenahme von Druck statt. Während sich die Flüssigkeit in der Richtung von *A* nach *D* bewegt, nehmen die Gase den umgekehrten Weg. Indem der nicht absorbirte Theil (Stickstoff etc. der Kalkofengase) durch den Cylinder *B* hindurchgeht, kann Ammoniak verflüchtigt werden, indess wird dasselbe von der Kochsalzlösung im Cylinder *A* grösstentheils wieder aufgenommen. Um dem Ammoniakverlust noch mehr vorzubeugen, lässt man die aus *A* kommenden Gasreste erst durch einen Cokethurm mit niederfliessendem Wasser streichen und dann in den Ventilator treten, welcher sie schliesslich in die Luft ausstösst. Die Cylinder sind sämmtlich mit Rührvorrichtungen versehen und werden während der Operation mit kaltem Wasser gekühlt. Die letzten Cylinder stehen successiv niedriger, damit das Bicarbonat sich namentlich in dem am Ende befindlichen ansammelt.

Zur Trennung des als kleine Krystalle suspendirten Natriumbicarbonats von der Flüssigkeit (Operat. II.) dienen Centrifugen mit engmaschigen Netzen. Das anhaftende Salz wird mit Wasser gewaschen, wobei $1^3/_4$ p. C. durch Lösung verloren gehen.

Das Austrocknen und Zersetzen des Bicarbonats (Operat. III.) geschieht in einem horizontalen Cylinder von Eisenblech, durch welchen eine Welle mit drei schraubenförmig gekrümmten Schaufeln hindurchgeht und der durch eine Feuerung von aussen erhitzt wird. Ein Exhaustor saugt die sich entwickelnde Kohlensäure ab; um aber einer zu starken Wirkung desselben vorzubeugen, in Folge deren durch Fugen Luft eintreten könnte, ist ein hydraulischer Glockenregulator mit Kegelventil eingeschaltet, welch letzteres sich durch Niedersinken der Glocke verengert, wenn die Kohlensäureentwickelung nachlässt.

Die Verarbeitung der vom Natriumbicarbonat getrennten Flüssig-

---

[1]) In Wirklichkeit bestand *C* aus zwei und *D* aus drei gleich functionirenden Cylindern.

keit (Operat. IV.), welche Samiak, unzersetztes Kochsalz, etwas Ammoniumbicarbonat und freie Kohlensäure enthält, geschieht in mehreren mit einander verbundenen Apparaten. Der erste besteht aus einem verticalen Eisenblechcylinder, welcher durch horizontale durchbrochene Scheidewände in drei Abtheilungen zerfällt. Die Flüssigkeit fliesst von oben herab und wird durch Dampf, der von unten einströmt, auf eine Temperatur von 50 bis 60° erhitzt. Die absorbirte Kohlensäure entweicht; man lässt sie in die Glocke des Regulators treten, welcher mit dem Natriumbicarbonat-Erhitzungsapparat (III.) verbunden ist. Die Lösung geht dann in einen zweiten tiefer liegenden Cylinder von derselben Einrichtung wie der obige; hier wird sie durch Dampf auf 100° erhitzt, wobei Ammoniakgas entweicht. Hierauf gelangt die Flüssigkeit in den Mischungsapparat mit Kalk, welcher aus einem horizontalen Eisenblechcylinder besteht, in welchem eine Welle mit Rührern sich befindet. Der Kalk wird durch ein weites seitliches Rohr als dicker Brei eingeführt. Das Gemenge tritt schliesslich durch ein Rohr in einen grossen verticalen Cylinder, den eigentlichen Destillationsapparat, in welchem die Masse sich über mehrere Scheidewände vertheilt, wobei während der gleichzeitigen Erhitzung durch Dampf das Ammoniakgas vollständig ausgetrieben wird. Zur Verdichtung der Wasserdämpfe geht dasselbe erst durch einen Condensator und wird dann in Kochsalzlösung geleitet, welche entweder in besonderen verticalen, mit Rührern versehenen Gefässen enthalten ist, oder sich im Cylinder *B* des zu Operat. I. dienenden Apparates befindet.

Einige weitere Vorrichtungen bezwecken endlich die Vertheilung der Flüssigkeiten sowie der Gase nach den verschiedenen Apparaten.

Bei diesem Verfahren sind nach Schlösing & Rolland zur Erzeugung von 100 Kg wasserfreier Soda folgende Mengen von Materialien nöthig:

167·0	Kg	$NaCl$ = 180 Kg rohem Salz, oder 5·57 Hl gesättigter Salzsoole.
68·5	„	CaO = 122 Kg Kalkstein = 135 Kg Kalkstein mit 10 p. C. Wasser.
32·0	„	H_3N, mit einem Verlust von höchstens 1 Kg.
128·3	„	Steinkohle für die Destillationsapparate und die Dampfmaschine.
72·0	„	Coke für den Kalkofen und den Bicarbonat-Erhitzungsapparat.

Die theoretische Ausbeute an Na_2CO_3 aus 167 Kg $NaCl$ würde 151 Kg betragen. Davon werden 100 Kg gewonnen, es geht also 1 des angewandten Natriums verloren.

Die Gesammtkosten für die Erzeugung von 100 Kg Soda berechnen Schlösing & Rolland bei einer auf die Tagesproduction von

9000 Kg eingerichteten Fabrik auf 9·67 Frcs. und bei einer solchen von 10 000 Kg Tagesproduction auf 8·70 Frcs.

Die von E. Solvay angewandten Apparate, von denen mit Zugrundelegung der Specificationen der ertheilten Patente [1]) K. List eine ausführliche mit Zeichnungen versehene Beschreibung gegeben hat [2]), sind im Wesentlichen folgende:

Die Auflösung des Kochsalzes geschieht in einem langen niedrigen Reservoir, welches durch senkrechte, abwechselnd von unten nach oben und umgekehrt gehende Scheidewände in etwa sechs communicirende Kammern getheilt ist, so dass das in die erste Kammer eingelassene Wasser in Schlangenwindungen durch die anderen hindurchfliesst. Sämmtliche derselben sind mit Salz beschickt, mit Ausnahme der letzten, welche die geräumigste ist und zugleich eine Filtrirvorrichtung enthält. Die hier sich ansammelnde gesättigte Soole, welche eine Dichtigkeit von 25° B. zeigt, ist für die weitere Behandlung zu concentrirt und wird in der Kammer durch einen zufliessenden constanten Wasserstrahl auf 23 bis 24° verdünnt.

Die zweite Operation besteht in dem Sättigen der Salzlauge mit Ammoniakgas. Diese geschieht in einem cylindrischen Gefäss von verzinntem Eisenblech, welches durch ein vom Boden ausgehendes Rohr mit dem Boden der letzten Abtheilung des Auslaugebassins communicirt, so dass die Salzsoole von unten aufsteigt. Auf dem Grunde des Cylinders befindet sich ein durchlöcherter Boden, unterhalb welchem eine Röhre mündet, durch die das Ammoniakgas einströmt. In Folge der Absorption des Gases nimmt die Flüssigkeit an Volum bedeutend zu, während ihre Dichtigkeit sich von 23 bis 24° auf 13 bis 16° B. vermindert, das Niveau der Flüssigkeit im Cylinder wird sich daher dem Gesetz der communicirenden Röhren entsprechend höher stellen, als dasjenige im Auslaugebassin. An dem ersteren ist nun eine Abflussöffnung in der Höhe angebracht, bis zu welcher die Lösung steigt, wenn ihre Dichtigkeit bis zu dem gewünschten Grade abgenommen hat. Aus dieser läuft dann die gesättigte Flüssigkeit ab, während unten neue Soole in den Cylinder eintritt; es findet demnach fortwährende Selbstregulirung des Apparates statt.

Die mit Ammoniak beladene Flüssigkeit, welche sich in Folge der Absorption des Gases bedeutend erwärmt hat, tritt nun zunächst behufs Abkühlung in ein Gefäss, in dem sich ein von kaltem Wasser durchflossenes Schlangenrohr befindet, und gelangt hierauf in den Kohlensäureabsorptionsapparat. Dieser besteht aus einem innen verzinnten Eisenblechcylinder von 11 bis 16 m Höhe, in welchem eine Anzahl fein

---

[1]) Engl. Pat. Nro. 3131, v. 11. Decbr. 1863 und Nro. 1525, v. 18. Mai 1872. [2]) K. List, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1874, XVIII, 4 und 141.

durchlöcherter, nach oben convexer und am Rande mit ausgeschnittenen Zähnen versehener Metallplatten regelmässig vertheilt sind. Unter jeder derselben liegt eine zweite ebene Platte, die nur in der Mitte ein grösseres Loch besitzt. Die Flüssigkeit tritt ungefähr in halber Höhe des Cylinders durch ein Rohr ein und füllt denselben fast ganz an. Am unteren Ende mündet ein ferneres Rohr, durch welches Kohlensäure (d. h. Kalkofengase oder Cokeverbrennungsgase) mittelst einer Compressionspumpe unter einem Drucke von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären eingetrieben wird. Beim Aufsteigen durch die Siebe zertheilt sich das Gas in kleine Blasen und kommt in innige Berührung mit der Lösung. Indem zugleich das comprimirte Gasgemisch sich ausdehnt, wird in Folge der hierdurch entstehenden Temperaturerniedrigung die Erwärmung der Flüssigkeit aufgehoben, welche durch die Absorption der Kohlensäure entsteht. Es beginnt die Abscheidung von Natriumbicarbonat in festen Theilchen, die vermöge der Bewegung der Flüssigkeit in derselben suspendirt bleiben, aber auch von Zeit zu Zeit sich in harten Krusten auf den Sieben festsetzen können. (In diesem Falle verhindert der ausgezahnte Rand der Platten eine vollständige Verstopfung, jedoch muss, wenn eine solche einzutreten beginnt, der Cylinder entleert und mittelst heissem Wasser die Salzkruste gelöst werden.) Alle halbe Stunde wird ein Theil der in der unteren Hälfte des Cylinders befindlichen gesättigten Flüssigkeit, welche nunmehr allen ammoniakalischen Geruch verloren hat, durch einen Hahn auf ein Vacuumfilter oder eine Centrifuge ablaufen gelassen, und das erhaltene fein krystallinische Bicarbonat mit wenig Wasser ausgewaschen.

Zur Ueberführung des Natriumbicarbonats in Soda benutzt Solvay zwei verschiedene Apparate. Der eine besteht aus einem senkrechten eisernen Cylinder, welcher durch eine Anzahl horizontaler Platten in gleich grosse Abtheilungen getheilt ist. Die Platten besitzen abwechselnd eine Oeffnung in der Mitte, und die folgende steht von der Peripherie des Cylinders ab, so dass ein ringförmiger Zwischenraum entsteht. Durch die Mitte des Apparates geht eine verticale Welle, welche mit horizontalen Armen versehen ist, und an diesen letzteren befinden sich abwechselnd nach der Achse und nach der Peripherie des Cylinders gerichtete Schaufeln. Durch dieselben wird beim Rotiren der Welle die Salzmasse, welche man von oben in den Apparat einwirft, auf den einen Platten nach der Mitte, auf den anderen nach dem Rande geschoben und fällt so allmälig nach unten. Die Platten sind entweder hohl und lassen sich durch Dampf heizen, oder massiv, in welchem Falle man heisse Feuergase durch den ganzen Apparat hindurchleitet. Der Cylinder ist oben geschlossen, und besitzt im Deckel eine Oeffnung zum Einfüllen des Salzes und ein Abzugsrohr für die Kohlensäure welche bei der Zersetzung des Bicarbonats frei wird. Dieselbe geht wieder in den Saturator. Die getrocknete Soda tritt am Boden des Cy

linders aus. — Der andere Apparat besteht aus einem eisernen, mit Deckel verschlossenen Kessel, der sich von unten auf die erforderliche Temperatur heizen lässt. Durch den Deckel geht eine Welle, welche Schaufeln trägt, durch die das eingefüllte Bicarbonat umgerührt wird. Die Kohlensäure entweicht aus einem angefügten Rohr.

Ein letzter von Solvay in dem Patent von 1863 beschriebener Apparat dient endlich zur Regeneration des Ammoniaks aus den salmiakhaltigen Laugen durch Erhitzen mit Kalk. Derselbe besteht aus einem horizontal liegenden langen eisernen Cylinder, welcher in drei Abtheilungen zerfällt. Das eine Ende *A* ist von einer Feuerung umgeben, der mittlere Theil *B* besitzt nach oben eine Erweiterung, und das andere Ende *C* biegt sich knieförmig nach oben und ist von einem Mantel umgeben, durch den kaltes Wasser strömt. Die Salmiaklauge wird in *C* einfliessen gelassen, sie gelangt in den Theil *B*, in welchem man ihr einen dicken Brei von gelöschtem Kalk zuführt und mittelst einer Rührvorrichtung innig beimischt. Das Gemenge tritt dann nach *A* und wird hier erhitzt, wobei das ausgetriebene Ammoniakgas wieder den entgegengesetzten Weg nimmt und sich durch die in *C* enthaltene kalte Flüssigkeit hindurchdrängt. Hierbei condensiren sich die beigemengten Wasserdämpfe, und das Gas gelangt dann in eine an dem verticalen Schenkel von *C* befindliche Abzugsröhre, welche es in den mit Salzsoole gefüllten Absorptionsapparat leitet. An dem von der Feuerung umgebenen Theil *A* des Kessels befindet sich ein Hahn zum Ablassen der Chlorcalciumlauge. Da dieses Abfallproduct nicht weiter verwendbar ist, so schlägt Solvay vor, statt des Kalks Magnesia zur Zersetzung der Salmiaklauge anzuwenden. Die erhaltene Chlormagnesiumlösung wird eingedampft und die Masse im erhitzten Zustande der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, wobei neben Salzsäure wieder Magnesia entsteht.

Der Apparat, welchen sich J. Young [1]) patentiren liess, besteht aus drei geschlossenen, horizontal liegenden Cylindern von Eisenblech, deren vorstehende Achsen auf Trägern ruhen und mit Zahnradvorrichtungen versehen sind, wodurch die Gefässe abwechselnd oder gleichzeitig in Drehung versetzt werden können. Durch die hohlen Achsen münden mittelst Stopfbüchsen Röhren, welche auf der einen Seite des Cylinders zum Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak, auf der entgegengesetzten zum Fortführen der Gase in den nächsten Kessel dienen. Der untere Theil jedes Cylinders befindet sich über einem gemauerten Ofen. Bei Beginn der Operation wird das erste Gefäss mit 100 Thln. Kochsalz und 300 Thln. Wasser beschickt, und so lange Ammoniakgas einströmen gelassen, bis 35 Thle. desselben aufgenommen sind. Hierauf erfolgt das Einleiten von Kohlensäure, welche zum Theil durch Er-

[1]) J. Young, Engl. Pat. v. 28. Septbr. 1871, Nro. 2558.

hitzen von Natriumbicarbonat mit Wasser oder Dampf, zum Theil aus Kreide gewonnen wird, die man in einer Retorte unter Durchstreichen von Dampf erhitzt. Wenn die Abscheidung des Bicarbonats beginnt, hält man die Temperatur auf circa 52°. Der Cylinder befindet sich während der Einwirkung stets in Rotation, und steht behufs Absorption der darin nicht aufgenommenen Gase in Verbindung mit dem zweiten, welcher mit 100 Thln. Kochsalz und etwas weniger als 300 Thln. Wasser beschickt ist. Nach beendigtem Process wird der Kessel in Ruhe gestellt, und die Salmiaklösung abgezogen, welche man wieder auf Ammoniak verarbeitet. Das abgesetzte Bicarbonat wird mit Wasser oder Sodalösung gewaschen, und hierauf nach Zusatz einer neuen Quantität Wasser im Cylinder allmälig erhitzt, bis der Siedepunkt auf 105° gestiegen ist. Hierbei verliert das Bicarbonat die Hälfte seiner Kohlensäure und zugleich werden die anhaftenden Ammoniaksalze zersetzt; die Gase leitet man in den nächsten in Betrieb befindlichen Kessel. Anstatt mit Wasser zu kochen, kann man auch das Bicarbonat durch Einwirkung auf 115° erhitzten Dampfes zerlegen. Schliesslich wird die im Kessel zurückbleibende Soda in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

In der Ammoniaksodafabrik von M. Honigmann zu Grevenberg bei Aachen sind die angewandten Apparate wieder anders construirt. Die Auflösung des Steinsalzes geschieht direct in wässerigem Ammoniak, wobei zugleich die chemischen und mechanischen Beimengungen des ersteren abgeschieden werden. Zur Sättigung der Lösung mit Kohlensäure wird keine hohe Flüssigkeitssäule und auch kein starker Druck angewandt, sondern die Absorption durch eine bedeutende Flächenberührung bewirkt. Die eintretende Erhitzung der Flüssigkeit mässigt man durch Kühlvorrichtungen und hält die Temperatur während der Fällung, welche langsam vor sich gehen muss, am besten zwischen 20 und 30°. Es scheidet sich dann das Bicarbonat in einem grobkörnigen Zustande aus, welcher eine leichte Trennung von der Flüssigkeit ermöglicht. Aus den bei der Ammoniakregeneration abfliessenden Chlorcalciumlaugen wird durch Concentriren auf 40° B. das in denselben enthaltene Kochsalz wiedergewonnen [1]).

Was die chemischen Vorgänge bei dem Ammoniaksodaprocess, resp. die Löslichkeitsverhältnisse der dabei auftretenden Salze und ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck betrifft, so sind diese noch wenig untersucht. Heeren [2]), welcher zuerst Versuche über das zweckmässigste Verhältniss zwischen Chlornatrium und Ammoniak anstellte, fand, dass wenn dieselben zu gleichen Aequivalenten angewandt werden, bei der Behandlung mit Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck und mittlerer Temperatur nur zwei Drittel des Natriums

[1]) Honigmann, Privatmittheilung. [2]) Heeren, Dingl. pol. J CXLIX, 47.

als Bicarbonat sich abscheidet. Der Rest bleibt mit dem entstandenen Salmiak in der Flüssigkeit und ist in dieser entweder als Kochsalz neben Ammoniumbicarbonat, oder als gelöstes Natriumbicarbonat, oder endlich in Form beider Salze zusammen enthalten. Es kommt also weder die ganze Menge des Chlornatriums noch des Ammoniaks zur Geltung. Wendet man das Verhältniss 2 $NaCl : H_3N$ an, so erfolgt die Zersetzung hinsichtlich des Ammoniaks vollständiger und zwar zu $^4/_5$, aber es wird dann bloss die Hälfte des Natriums als Bicarbonat ausgefällt.

Schlösing & Rolland fanden, dass bei dem von ihnen angewandten Verhältniss von 30 Thln. Kochsalz auf 22 Thle. Ammoniak ($NaCl : 2^1/_2\ H_3N$) ebenfalls nur $^2/_3$ des Kochsalzes in Soda umgewandelt werden.

Zwei Versuche, welche von Hrn. Honigmann [1]) in Aachen angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

I. Eine Lösung, welche im Liter 265 g $NaCl$ (= 104 g Na) und 77 g H_3N (d. h. 1 Aeq. $NaCl$: 1 Aeq. H_3N) enthielt, gab nach dem Sättigen mit Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck und bei einer Temperatur von 15°:

a. einen Niederschlag, bestehend aus:
251 g $NaHCO_3$ (= 69 g Na), und
33 g H_4NHCO_3 (= 7 g H_3N);

b. einen flüssigen Theil, enthaltend:
35 g Na als $NaCl$ oder $NaHCO_3$ und
70 g H_3N als H_4NCl und H_4NHCO_3.

II. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung, welche im Liter 331 g $NaCl$ (= 130 g Na) und 70·8 g H_3N enthielt (4 $NaCl$: 3 H_3N), wurden erhalten:

a. im Niederschlag:
286·2 g $NaHCO_3$ (= 78 g Na) und
15 g H_4NHCO_3 (= 3·2 g H_3N);

b. im flüssigen Theil:
52 g Na als $NaCl$ resp. $NaHCO_3$ und
67·5 g H_3N als H_4NCl und H_4NHCO_3.

Demnach sind von 100 Thln. als Kochsalz angewandten Natriums in Bicarbonat übergeführt worden:

Bei Vers. I. ($NaCl : H_3N$) 66 Thle.
„ „ II. (4 $NaCl$: 3 H_3N) 60 „

oder hinsichtlich des Ammoniaks berechnet, wurden auf 100 Thle. desselben als Bicarbonat ausgefällt:

Bei Vers. I. ($NaCl : H_3N$) 90 Thle. Natrium
„ „ II. (4 $NaCl$: 3 H_3N) 110 „ „

[1]) Honigmann, Privatmittheilung.

Zu beachten ist noch, dass sich bei dem Versuch II. viel weniger Ammoniumbicarbonat mit dem Natriumbicarbonat ausgeschieden hat, als bei Versuch I.

Schlösing & Rolland hatten angenommen, dass die Ursache der unvollständigen Ausfällung des Natriums in der theilweisen Löslichkeit seines Bicarbonats in der salmiakhaltigen Flüssigkeit beruhe. A. Bauer [1]) macht dagegen darauf aufmerksam, dass, wenn eine Lösung von Natriumbicarbonat in Chlorammoniumlösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen wird, alles Natrium als Kochsalz auskrystallisirt, also Umsetzung der beiden Salze stattfindet. Kühlt man die Flüssigkeit auf — 15° ab, so scheiden sich aus derselben Krystalle von Ammoniumbicarbonat aus. Auch in höherer Temperatur geht die nämliche Umsetzung vor sich.

Nach R. Günsberg [2]) wird der vortheilhafteste Betrieb der Ammoniaksodaerzeugung dann stattfinden, wenn man das Mengenverhältniss zwischen Kochsalz, Ammoniak und Wasser so regulirt, dass nach Beendigung der Kohlensäureeinwirkung eine gesättigte Salmiaklösung entsteht. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so sind auf 58·5 Thle. Chlornatrium 180 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10·4 p. C. zu nehmen. 100 Thle. der entstehenden Salmiaklösung vermögen dann bei 17° noch 5·74 Thle. Natriumbicarbonat in Lösung zu halten. Ueber die unter anderen Temperatur- und Druckverhältnissen auftretenden Löslichkeitszustände liegen noch keine Angaben vor.

2. Mittelst Ammoniak und Kohlensäure bei Gegenwart von Alkohol. Verfahren von H. de Grousilliers in Berlin. Der Erfinder hat sich im Jahre 1873 in verschiedenen Ländern [3]) eine Methode zur Darstellung von Soda und Potasche patentiren lassen, welche auf die Schwerlöslichkeit der Natrium- und Kaliumcarbonate in weingeisthaltigen Flüssigkeiten gegründet ist. Ueber dieselbe verdankt der Berichterstatter Herrn Prof. A. W. Hofmann folgende von Herrn de Grousilliers selbst herrührende Notizen.

„In Weingeist von 0·95 Vol.-Gew. sind Natriumbicarbonat und Kaliumcarbonat sehr schwer, Natriumcarbonat und Kaliumbicarbonat etwas leichter löslich. Alkohol von 0·94 Vol.-Gew. löst die zwei ersteren Salze nur spurweise, die letzteren sehr schwer. Grössere Mengen von Kalium- und Natriumcarbonat entwässern beide Weingeistsorten. In verdünntem Alkohol von 0·90 Vol.-Gew. sind alle vier Salze ganz unlöslich."

---

[1]) A. Bauer, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 272. [2]) Günsberg, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 644. [3]) Preussen, 23. August 1873, Nro. 10 552; Belgien, 9. August 1873, Nro. 33 073; Frankreich, 11. August 1873, Nro. P. ord. 8080, Nro. offic. 100 115.

„Ammoniak und Kohlensäure werden hingegen sehr leicht von Weingeist absorbirt, um so mehr je hochgradiger derselbe ist. Chlorammonium ist ziemlich löslich in wässerigem Alkohol, in etwas geringerem Grade auch Chlorkalium und Chlornatrium. Treffen nun die letzteren Salze in weingeistiger Lösung mit Ammoniak und Kohlensäure zusammen, so findet Umsetzung statt, ein Carbonat des Kaliums resp. Natriums fällt und Chlorammonium bleibt in Lösung. Je stärker der Weingeist, desto vollständiger geht der Process vor sich."

„Der aus Kochsalz entstehende Niederschlag ist grösstentheils Natriumbicarbonat, selbst bei bedeutendem Ueberschuss von Ammoniak. Bei Anwendung von Chlorkalium ist es nöthig, das Entstehen von Kaliumcarbonat zu verhindern, weil dieses Salz dem Weingeist Wasser entzieht; man muss daher die Kohlensäure im Ueberschuss halten, damit sich Bi- oder Sesquicarbonat bilden kann, welchem diese Eigenschaft nicht zukommt."

„In welchem Grade der Zusatz von Alkohol auf die Umsetzung zwischen Kochsalz, Ammoniak und Kohlensäure beschleunigend wirkt, zeigen folgende, im Laboratorium des Herrn Prof. A. W. Hofmann ausgeführte Versuche:"

„I. 250 cbcm wässeriger Kochsalzlösung enthaltend 77·67 g Chlornatrium wurden vermischt mit 550 cbcm einer Lösung, welche 100·38 g Ammoniumsesquicarbonat und 5·08 g Ammoniak enthielt. Es entstand bloss eine geringe Trübung von etwas ausgeschiedenem Natriumbicarbonat, eine vollständigere Umsetzung der beiden Salze konnte in Folge der starken Verdünnung nicht stattfinden. Die gemischte Flüssigkeit wurde nun schnell in 1800 cbcm eines Weingeists von 0·8075 Vol.-Gew. (bei 22°) gegossen, wodurch sofort ein starker Niederschlag von Natriumbicarbonat sich bildete, den man durch Decantation von der entstandenen Salmiaklösung trennte, sodann auf ein Filter brachte, und mit 600 cbcm einer Flüssigkeit auswusch, welche 15·596 g Ammoniumsesquicarbonat, 0·6502 g Ammoniak und 333 cbcm absoluten Alkohol in Wasser gelöst enthielt. Nach dem Trocknen und Glühen des Niederschlags resultirten 46·33 g Soda von 88·87 p. C. Gehalt an reinem Carbonat, gleich 58·18 p. C. der theoretischen Ausbeute."

„II. Eine Mischung von 100 cbcm Kochsalzlösung enthaltend 31·07 g Chlornatrium, mit 200 cbcm Lösung enthaltend 36·5 g Ammoniumsesquicarbonat und 2·03 g Ammoniak wurde sehr langsam in einem ganz schwachen Strahl und unter stetigem Umrühren in 700 cbcm Weingeist von 0·8075 Vol.-Gew. fliessen gelassen. Das Auswaschen des Niederschlags geschah mit 240 cbcm Flüssigkeit enthaltend 6·237 g Ammoniumsesquicarbonat, 0·2611 g Ammoniak, 133·2 cbcm absoluten Alkohol, Rest Wasser. Die Ausbeute betrug 19·20 g Soda von 98·07 p. C. gleich 66·9 p. C. der theoretischen Menge."

„III. Durch Sättigen einer 9 procentigen Ammoniaklösung mit Kochsalz stellte man eine Flüssigkeit dar, welche in 1 cbcm 0·2314 g Chlornatrium und 0·0715 g Ammoniak enthielt. Von derselben wurden 1020 cbcm (= 1146 g bestehend aus 236 g NaCl, 73 g H_3N und 837 g Wasser) der Sättigung mit Kohlensäuregas unterworfen, und hierauf die von ausgeschiedenem Natriumbicarbonat milchig getrübte Flüssigkeit in dünnem Strahle und unter heftigem Umrühren in 700 cbcm eines 90 procentigen Weingeists gegossen. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit sehr wenig Wasser, Trocknen und Glühen ergaben sich 157·3 g einer 98·2 procentigen Soda, gleich 72·26 p. C. des theoretischen Rendements."

„Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass bei Verdünnungen, wo das gewöhnliche Ammoniakverfahren noch kein Resultat giebt, die Umsetzung schon eine beträchtliche ist, und falls die Bedingungen die gleichen sind, eine höhere Ausbeute erzielt wird."

„Die praktische Brauchbarkeit des ganzen Verfahrens hing nun ab von der möglichsten Einschränkung der anzuwendenden Menge Weingeist und dessen Verlust, wobei es übrigens von Vortheil war, dass sich die billigen Vorlauf- und Nachlaufalkohole ebenso gut gebrauchen liessen, wie der reine Weingeist."

„Die ersten grösseren Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man einen 60- bis 70 grädigen Weingeist, welcher mit Ammoniak und Kohlensäure gesättigt worden war, durch eine Säule gemahlenen Steinsalzes hindurchfiltriren liess. Die Umsetzung schritt jedoch zu langsam voran und dies Verfahren musste aufgegeben werden.

„Die ganze Sache wäre nun wohl der Vergessenheit anheimgefallen, wenn nicht Herr Dr. Werner Siemens sich für die praktische Ausarbeitung und Durchführung der Methode interessirt hätte. Er construirte einen Umsetzungsapparat, der nicht allein äusserst einfach eingerichtet ist, sondern auch die nöthigen Alkohol- und Ammoniakmengen, sowie die Verluste an denselben auf ein erstaunlich geringes Maass beschränkt. In Folge dessen hat das chemische Etablissement von Kunheim & Co. in Berlin die Benutzung des Grousilliers'schen Patentes erworben, und es ist bereits eine Sodafabrik gebaut, welche binnen Kurzem zu arbeiten beginnen wird."

„Der Hauptvortheil der von Dr. Siemens construirten Apparate ist der, dass ihr Betrieb ein continuirlicher ist. In dem cylinderförmigen Umsetzungsapparat wird durch eine mechanische Vorrichtung fortwährend gemahlenes Steinsalz eingeführt. Durch denselben fliesst Weingeist von circa 35 p. C. Gehalt und zugleich strömt gasförmiges Ammoniak und Kohlensäure ein. Die Zersetzung geht, indem man sie durch mechanisches Rühren unterstützt, sehr schnell vor sich. Eine im Inneren des Apparates befindliche einfache Vorrichtung benutzt das geringere Vol.-Gew. des gebildeten Natriumbicarbonats, um es von dem

noch unveränderten Steinsalze zu trennen. Der Weingeist, welcher sich mit Chlorammonium gesättigt hat, verlässt den Umsetzungapparat, und fliesst in den gleichfalls continuirlich wirkenden Regenerator, wo er mit Kalk unter Erhitzung behandelt wird, und sofort wieder reinen Spiritus und Ammoniakgas liefert. Hierdurch wird das zum Betriebe erforderliche Quantum dieser beiden Substanzen ein sehr geringes, und ebenso ist in Folge des Umstandes, dass alle Operationen in geschlossenen Gefässen vor sich gehen, der Verlust an Weingeist so klein, dass er pr. Centner Soda noch nicht $^1/_2$ p. C. beträgt. — Das Bicarbonat wird in eine continuirlich wirkende Presse geschafft, wo es von dem grössten Theil der anhaftenden Flüssigkeit befreit und zugleich gewaschen wird. Alsdann geht dasselbe in einen Erhitzungsapparat und verlässt diesen als fertiges Product."

„Die im Verhältniss zu ihrer Leistungsfähigkeit geringe Grösse der Apparate, die Ersparung fast jeder Handarbeit, der Minderverbrauch an Ammoniak dem Solvay'schen Verfahren gegenüber, und endlich die sehr bequeme Art der Wiedergewinnung des Alkohols und Ammoniaks dürften dieser Methode, Dank der glücklichen Ueberwindung der mechanischen Schwierigkeiten, wohl sicher Eingang in die chemische Industrie verschaffen."

„Die Versuche zur Darstellung des Kaliumcarbonats sind gleichfalls schon in Angriff genommen, und da die Umsetzung leicht stattfindet, so ist zu erwarten, dass auch hier die Frage der praktischen Ausführung sich lösen lassen wird."

3. **Mittelst Bleioxyd.** Die alte [1]) schon wiederholt vorgeschlagene Methode der Zersetzung von Kochsalz mit Bleioxyd auf nassem Wege ist wieder beschrieben worden von Bachet [2]). Mittheilungen über Versuche, welche 1870 in England auf den Walker-Alkali-Works mit dem Bleiverfahren angestellt worden sind, hat R. C. Clapham [3]) gegeben. Die Methode unterscheidet sich von der früheren dadurch, dass dem Gemenge von Kochsalz und Bleioxyd noch Kalkhydrat zugesetzt wird. Etwa 5 Ctr. einer Mischung von 100 Thln. Glätte, 70 Thln. Salz und 30 Thln. Kalkhydrat werden unter Zusatz von wenig Wasser in einer Mühle gemahlen. Es tritt sofort Zersetzung ein, indem Aetznatron, Chlorblei und Bleihydroxyd (welches auf Chlornatrium nicht einwirkt), entstehen, wobei jedoch nur 19 bis 20 p. C. des Kochsalzes umgewandelt werden. Die weisse teigige Masse wird stark gepresst, und die abrinnende klare Lösung von Aetznatron und Kochsalz mit frischen Mengen von Glätte und Kalk der Mühle übergeben. Man kann so 47 bis 50 p. C.

[1]) Wagner, Regesten d. Sodafabr. 14; A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 29. [2]) Bachet, Wagn. Jahresber. 1869, 182 und Bull. soc. chim. 1873, XIX, 187. [3]) Clapham, Chem. News 1870, Nro. 540, 148; Wagn. Jahresber. 1870, 176.

des Salzes in Aetznatron überführen. Die zuletzt abgepresste Lauge wird durch eine Schicht von Kalkhydrat filtrirt, um sie von gelösten Bleiverbindungen zu befreien, und hierauf das noch darin enthaltene Chlornatrium durch Abdampfen ausgeschieden. Die in der Presse zurückbleibenden Kuchen, welche aus Chlorblei, Bleihydroxyd, unveränderter Glätte und Kalk bestehen, werden erst behufs Ueberführung des Bleihydroxyds in Bleioxyd auf 155° erhitzt und die Masse sodann in kochendes Kalkwasser eingetragen, wodurch das Chlorblei ebenfalls in Bleioxyd übergeht. Der Rückstand dient dann zur Zersetzung neuer Mengen von Kochsalz. Bei dieser Regeneration geht aber ein Theil Blei verloren und es wirken ferner die erhaltenen Massen nicht immer so kräftig wie die ursprüngliche Glätte. Endlich entstehen noch Schwierigkeiten dadurch, dass der Kalk und das Bleihydroxyd reichlich Kohlensäure aufnehmen und dann nicht mehr auf Chlornatrium reagiren, sowie auch die Wirkung des Bleioxyds bedeutend zu hemmen scheinen. Die Methode soll daher wieder aufgegeben worden sein. — Das Verfahren ist 1867 auch Rowbotham [1] für England patentirt worden.

4. Mittelst Oxalsäure. Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Kochsalz Oxalsäurelösung im Ueberschuss, so fällt bekanntlich Natriumhydroxalat ($C_2 H Na O_4 + H_2 O$) nieder, während Salzsäure in Lösung bleibt. Durch Kochen des Salzes mit Kalkmilch entsteht Aetznatron und Calciumoxalat, aus welchem man die Oxalsäure wieder abscheidet (Samuel Anthon) [2]. Das saure Natriumsalz lässt sich durch Kochen mit Calciumcarbonat nicht in Soda überführen; wie R. Wagner [3]) mittheilt, entsteht dabei Natriumoxalat nebst Calciumoxalat. Wird dagegen mit einem Gemenge von frisch gefälltem Calciumcarbonat und Kalkmilch oder mit letzterer allein gekocht, so findet vollständige Zerlegung des Natriumhydroxalats statt. Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt in der zweckmässigen und wohlfeilen Wiedergewinnung der Oxalsäure.

5. Mittelst Magnesia und Kohlensäure. W. Weldon [4] hat sich in England ein Verfahren zur Darstellung von Soda patentiren lassen, welches darin besteht, dass ein Gemenge von Kochsalz mit Magnesia (oder Magnesiumcarbonat) und wenig Wasser in einem geschlossenen Gefäss unter Druck mit Kohlensäure behandelt wird. Es bildet sich schwer lösliches Natriumbicarbonat und Chlormagnesium ($2 Na Cl + Mg O + 2 CO_2 + H_2 O = 2 Na H CO_3 + Mg Cl_2$). Das erstere führt man durch Erhitzen in Soda über, das letztere in Magnesia. Wenn diesem Process keine technischen Schwierigkeiten entgegenstehen,

---

[1] Rowbotham, Chem. News 1867, Nro. 390, 266. [2] Samuel Anthon, Wagn. Regest. d. Sodafabr. 18. [3] R. Wagner, Jahresber. 1863, 228. [4] Weldon, Chem. News 1866, Nr. 347, 41; Wagn. Jahresber. 1866, 125.

so würde derselbe, wie schon R. Wagner[1]) hervorgehoben hat, das einfachste und vollkommenste aller Sodaverfahren bilden.

6. **Mittelst Kieselsäure und Wasserdampf.** Diese schon 1809 von Gay-Lussac und Thénard vorgeschlagene, 1843 Blanc und Bazille patentirte Methode ist 1863 von Gossage[2]) etwas verändert und aufs Neue (für England) patentirt worden. Gossage füllt einen verticalen Schachtofen mit Quarzstücken, und leitet die Flamme eines daneben befindlichen Gasgenerators gemengt mit Wasserdampf zunächst über einen kleinen mit Kochsalz beschickten Herd und dann abwärts durch den Quarz. Das verflüchtigte Kochsalz setzt sich mit der Kieselsäure und dem Wasserdampf in abfliessendes Natriumsilicat und in Salzsäure um. Das erstere wird entweder zur Glasfabrikation benutzt, oder da es in Wasser löslich sein soll, durch Zersetzung mit Kalk in Aetznatron übergeführt. Endlich kann auch in die Lösung Kohlensäure eingeleitet werden, wodurch Natriumcarbonat entsteht und Kieselsäure sich abscheidet. So erhaltene Soda hatte Gossage 1867 in Paris ausgestellt. — Brisse[3]) hat das Verfahren in der Art modificirt, dass er in einem Flammofen Kochsalz schmilzt, fein gepulverte Kieselerde zusetzt und dann durch das Gemenge überhitzten Wasserdampf leitet. Das erhaltene Natriumsilicat wird mit Kreide erhitzt, und hierauf die Masse mit Wasser ausgelaugt, wobei Soda in Lösung geht und Kalksilicat zurückbleibt, aus welchem man durch Salzsäure die Kieselsäure wieder abscheidet. — Ein ähnliches Verfahren ist von Ungerer[4]) beschrieben worden.

Die obige Methode ist früher auch unter Anwendung von Thonerde oder thonerdehaltigen Mineralien (Bauxit etc.) statt der Kieselsäure ausgeführt worden, wobei ein lösliches Natriumaluminat entsteht, welches man durch Kohlensäure zersetzt[5]).

7. **Mittelst Chromoxyd und Wasserdampf.** Nach dieser von Kessler[6]) vorgeschlagenen Methode wird Kochsalz mit Chromoxyd gemengt im rothglühenden Zustande der Einwirkung von überhitzten Wasserdämpfen ausgesetzt, wobei zunächst Natriumbichromat und Salzsäure sich bilden ($2\,NaCl + Cr_2O_3 + H_2O = Na_2Cr_2O_7 + 2\,HCl$). Nach beendigter Reaction lässt man die Masse erkalten, mengt mit Kohle und erhitzt von Neuem bis zum Dunkelrothglühen. Es entsteht Natriumcarbonat und Chromoxyd unter Entwickelung von Kohlenoxyd

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1873, 156. [2]) Gossage, Wagn. Jahresber. 1863, 2[illegible]; Karmarsch, Suppl. zu Prechtl's techn. Encycl. V. 97; Wagner, Regesten d. Sodafabr. 23. [3]) Brisse, Wagn. Jahresber. 1867, 187. [4]) Ungerer, Dingl. pol. J. CXCVII. 343. [5]) Wagner, Regesten der Sodafabr. [illegible]. [6]) Kessler, Bull. soc. chim. 1867. VIII. 299; Wagn. Jahresber. 1867, 185.

oder Kohlensäure ($Na_2Cr_2O_7 + 2C = Na_2CO_3 + Cr_2O_3 + CO$, oder $2Na_2Cr_2O_7 + 3C = 2Na_2CO_3 + 2Cr_2O_3 + CO_2$). Die Soda laugt man durch Wasser aus und benutzt das Chromoxyd zur Zersetzung neuer Mengen von Kochsalz. — Ein ähnliches Verfahren ist J. Hargreaves und T. Robinson[1]) patentirt worden.

8. Mittelst Chloraluminium. Swager[2]) schlägt vor, Kochsalzlösung mit Chloraluminium zu versetzen und das beim Abdampfen bleibende Doppelsalz $6NaCl . Al_2Cl_6$ der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf zu unterwerfen, wodurch Salzsäure und Natronaluminat entsteht. Das letztere zerlegt man durch Behandlung mit Kohlensäure in Soda und Thonerde, welche wieder in Chloraluminium übergeführt wird.

B. Soda aus Natriumsulfat.

a. Ohne Umwandlung in Schwefelnatrium.

1. Mittelst Aetzbaryt. Diese schon öfters[3]) vorgeschlagene Methode hat trotz ihrer Wichtigkeit in den letzten zehn Jahren keine Fortschritte gemacht, indem immer noch eine billige Darstellungsweise von Aetzbaryt fehlt. Mit der Auffindung einer solchen hätte aber auch heute noch der Ausspruch A. W. Hofmann's[4]), dass dadurch die Alkalifabrikation eine Umwälzung erleiden würde, seine Gültigkeit. — Wie R. Wagner[5]) mittheilt, findet die Zersetzung zwischen Natriumsulfatlösung und Aetzbaryt bei allen Concentrationsgraden und Temperaturen leicht und vollständig statt, und eine rückgängige Einwirkung der Natronlauge auf das Baryumsulfat tritt nicht ein, wenn durch Abhalten der Luft die Entstehung von Natriumcarbonat verhindert wird. — G. Hoffacker[6]) schlägt vor, Witherit zu verwenden und denselben in fein gemahlenem Zustande gemengt mit Kohlenpulver im Flammofen einer heftigen Glühhitze auszusetzen. Die durch Ausziehen mit heissem Wasser erhaltene Aetzbarytlösung wird durch Absetzen oder Filtriren geklärt und mit der ebenfalls heissen Lösung von Glaubersalz versetzt. Das Baryumsulfat führt man durch Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum, und dieses durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Kupferoxyd wieder in Aetzbaryt über. Das gebildete Schwefelkupfer wird durch Rösten in Kupferoxyd zurückverwandelt.

---

[1]) Hargreaves & Robinson, Engl. Pat. 1872, 17. Febr. Nr. 509. [2]) Swager, Monit. scientif. 1868, 838. [3]) Wagner, Regesten der Sodafabr. 50. [4]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 64. [5]) R. Wagner, Jahresber. 1863, 167. [6]) G. Hoffacker, Wagn. Jahresber. 1863, 232.

2. **Mittelst Baryumbicarbonat.** Baryumbicarbonat setzt sich mit der äquivalenten Menge Glaubersalzlösung selbst beim Kochen nur unvollständig um, dagegen tritt, wie R. Wagner[1]) nachwies, glatte Reaction ein, wenn man in Wasser suspendirtes Baryumcarbonat durch Einleiten von Kohlensäure erst in Bicarbonat überführt, und dann das Natriumsulfat zufügt. Später[2]) fand er, dass es nicht nöthig ist, die ganze Menge des Baryums in Bicarbonat umzuwandeln, sondern ein theilweises Vorhandensein des letzteren schon genügt. — Die Wagner'sche Methode wurde von Brunner[3]), besonders aber von Lunge[4]) in der Art modificirt, dass die Glaubersalzlösung zunächst mit gefälltem Baryumcarbonat versetzt, und dann erst Kohlensäure eingeleitet wird, wobei vollständige Umsetzung zu Natriumbicarbonat und Baryumsulfat erfolgt. Lunge schlägt vor in der Praxis auf folgende Weise zu verfahren: In geschlossene Bottiche, welche mit einer Rührvorrichtung versehen sind, bringt man eine Lösung von 1 Theil Glaubersalz in 12 Theilen Wasser, suspendirt darin frisch gefälltes Baryumcarbonat, und treibt mittelst einer Luftpumpe so lange Kohlensäure (die aus Coke in Verbindung mit einem Kalkofen erzeugt wird) ein, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Chlorbaryum keine Fällung mehr giebt. Der nicht absorbirte Theil des Gases strömt durch ein Abzugsrohr in höher gelegene Bottiche, welche eine Lösung von Schwefelbaryum enthalten. Unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff bildet sich hier ein Niederschlag von Baryumcarbonat, den man erst in Klärgefässe und dann in die Glaubersalzzersetzungbottiche ablaufen lässt. Das in diesen letzteren entstandene Gemenge von Natriumbicarbonatlösung und Baryumsulfat wird durch Absetzenlassen getrennt, und die Flüssigkeit eingedampft, wobei man die entweichende Kohlensäure selbstverständlich wieder benutzt. Das Baryumsulfat lässt sich, wie Lunge fand, durch Erhitzen mit nicht backendem Kohlestaub im Flammofen leicht zu Schwefelbaryum reduciren, dessen Lösung man wieder durch Kohlensäure zersetzt etc. Die gewonnene Soda kann nur noch das Chlornatrium des ursprünglichen Glaubersalzes enthalten, ist aber sonst vollständig frei von Eisen, Thonerde, Kieselsäure, sowie schwefelsauren und schwefligsauren Salzen. Ein Vorzug der Methode liegt noch darin, dass kein Verlust an Natrium stattfindet. Ueber die Verwendung des beim Zersetzen des Schwefelbaryums frei werdenden Schwefelwasserstoffs fehlt noch ein praktischer Vorschlag. — Versuche über die Umwandlung der Alkalisulfate in Carbonate mittelst Baryumcarbonat und Kohlensäure sind endlich von Lawrenre Smith[5]) angestellt wor-

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1857, 104; Regesten d. Sodafabr. 46. [2]) Wagn. Jahresber. 1864, 166; A. W. Hofmann, Reports by the Juries. 1862, 32. [3]) Brunner, Dingl. pol. J. 176. 127; Wagn. Jahresber. 1865, 234. [4]) Lunge, Dingl. pol. J. 208, 137. [5]) Lawrence Smith, Chem. News 27, 316; Wagn. Jahresb. 1873, 258.

den. — Ch. Puissant[1]) hat sich die Methode für Frankreich patentiren lassen (mit der Modification, dass er die Zersetzung in der Siedehitze vornimmt) und benutzt die erhaltene Sodalösung zur Darstellung von Bleicarbonat, indem er sie mit Bleisulfat kocht, während gleichzeitig Kohlensäure durchgeleitet wird.

3. Mittelst Aetzstrontian. A. Ungerer[2]) hat ein Verfahren angegeben, welches auf folgenden ineinander greifenden Operationen beruht: I. Umwandlung von Kochsalz in Natriumsulfat durch Eintragen des ersteren in eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfat unter Kochen. Es scheidet sich zuerst ziemlich wasserfreies Glaubersalz ab, welches ausgeschöpft wird; beim Erkalten krystallisirt Salmiak aus und die Mutterlauge lässt dann beim Erkalten wieder Natriumsulfat fallen. — II. Zersetzung des Glaubersalzes in wässeriger Lösung durch Strontian, wodurch Aetznatron entsteht und Strontiumsulfat. — III. Digeriren des Strontiumsulfats mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat (dargestellt aus dem bei Operation I. erhaltenen Salmiak). Es resultirt Strontiumcarbonat und Ammoniumsulfat, welch letzteres in Operat. I. eingeht. — IV. Ueberführung des Strontiumcarbonats in Strontian durch Glühen mit Kohle und Durchleiten von Wasserdampf. — Man erhält demnach als Abfallproduct nur das bei der Zersetzung des Salmiaks mit Kalk behufs Darstellung von Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat entstehende Chlorcalcium. Die Verwendung des Strontians hat vor derjenigen des Baryts den Vorzug, dass sich Strontiumsulfat durch Ammoniumcarbonat auf nassem Wege in Strontiumcarbonat überführen lässt, und dieses leicht die Kohlensäure verliert.

4. Mittelst Aetzkalk[3]). A. G. Hunter[4]) kocht Natriumsulfatlösung vom Vol.-Gew. 1·1 mit Kalkmilch im geschlossenen Gefäss unter einem Druck von 30 bis 40 Pfund auf 1 □Zoll engl. Die entstandene Aetznatronlauge wird vom Calciumsulfat durch Decantiren oder Filtriren getrennt, was aber ebenfalls unter Druck geschehen muss, damit nicht wieder rückgängige Zersetzung eintritt. Soll aus der Lauge Soda dargestellt werden, so concentrirt man sie in Berührung mit Calciumcarbonat, oder leitet Kohlensäure ein.

5. Mittelst Calciumbicarbonat. Pongowski[5]) bringt Natriumsulfatlösung mit fein gepulvertem Kalkstein in einen Behälter, und leitet unter Umrühren Kohlensäure ein.

---

[1]) Ch. Puissant, Wagn. Jahresber. 1869, 183. [2]) A. Ungerer, Dingl. pol. J. 188, 140. [3]) Die früheren Versuche siehe Wagner, Regesten d Sodafabr. 46. [4]) A. G. Hunter, Wagn. Jahresber. 1866. 126. [5]) Pongowski, Franz. Pat. 1872, 27. März, Nr. 94 531; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1140.

6. **Mittelst Thonerde.** Wird ein Gemenge von Natriumsulfat und Thonerde in einer Muffel zum Glühen erhitzt und Wasserdampf durchgeleitet, so entsteht Natriumaluminat, welches man nach dem Lösen in Wasser durch Kohlensäure zersetzt[1]). Wie R. Wagner[2]) mittheilt gehen jedoch, selbst wenn auf 1 Mol. Sulfat 3 Mol. Thonerde angewandt werden, höchstens 40 p. C. des ersteren in Aluminat über und ausserdem wirkt dieses zerstörend auf den Boden der Thonmuffel ein. Mit grosser Leichtigkeit lässt sich das Sulfat durch Glühen mit Thonerde und Kohle zersetzen, wovon Verwendung zum Aufschliessen des Bauxits gemacht worden ist. Das Weitere siehe Thonerdeindustrie.

7. **Mittelst Flusssäure.** Ein von W. Weldon[3]) vorgeschlagenes Verfahren besteht in folgenden vier Operationen: I) Umsetzung zwischen Chlornatrium und Magnesiumsulfat durch Abkühlen concentrirter Lösungen, wobei Natriumsulfat auskrystallisirt, und in der Lösung Chlormagnesium bleibt, welches man auf bekannte Weise in Magnesia und Salzsäure zerlegt. — II. Behandlung des Natriumsulfats mit Flusssäure, wodurch die Bildung von Natriumhydrosulfat und Fluornatrium erfolgt: $Na_2SO_4 + HFl = NaHSO_4 + NaFl$. — III. Zersetzung des bei Process II. erhaltenen Fluornatriums durch die bei Operation I. gewonnene Magnesia in Aetznatron und Fluormagnesium: $2 NaFl + MgO + H_2O = 2 NaHO + MgFl_2$. — IV. Umsetzung des erhaltenen Fluormagnesiums durch das bei Operation II. gebildete Natriumhydrosulfat in Magnesiumsulfat, Fluorwasserstoff und Fluornatrium: $2 MgFl_2 + 2 NaHSO_4 = 2 MgSO_4 + 2 NaFl + 2 HFl$. — Es findet also eine continuirliche Reproduction aller Materialien statt. Ein kürzeres Verfahren, welches Weldon weiter vorschlägt, basirt darauf, dass Fluornatrium sich durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in Aetznatron und Flusssäure umsetzt. Man würde dann zur Verwandlung von Kochsalz in Aetznatron folgenden Kreisprocess anwenden:

$$\begin{aligned} &\text{I. } NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl \\ &\text{II. } Na_2SO_4 + HFl = NaHSO_4 + NaFl \\ &\text{III. } NaFl + H_2O = NaHO + HFl. \end{aligned}$$

Weldon[4]) macht noch darauf aufmerksam, dass Kochsalz in gesättigter Lösung bei Zusatz von starker wässeriger Flusssäure einen Niederschlag von Fluornatrium giebt. Die Zersetzung ist aber nur eine theilweise; weit vollständiger geht sie von statten, wenn ein Strom

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 69; Wagner, Regesten d. Sodafabr. 51. [2]) Wagn. Jahresber. 1865, 329; Siehe auch Wagn. Jahresber. 1862, 307. [3]) Weldon, Wagn. Jahresber. 1866, 127. [4]) Weldon, Wagn. Jahresber. 1866, 131.

von abgekühlter gasförmiger Flusssäure in die Salzlösung eingeleitet wird. — Die Methoden von Weldon werden übrigens ihrer Gefährlichkeit wegen wohl niemals im Grossen in Anwendung kommen.

Ein anderes Verfahren ist von J. Jean[1]) angegeben worden. Nach dessen Versuchen lässt sich durch Zusammenschmelzen von Glaubersalz, Flussspath, Kreide und Kohle Fluornatrium erhalten, welches man durch Wasser auslaugt. Die Lösung wird dann entweder mit Kalkmilch gekocht, wodurch Aetznatron und Fluorcalcium entsteht, oder man zersetzt das Fluornatrium durch überhitzten Wasserdampf nach Weldon.

b. Mit Umwandlung in Schwefelnatrium.

1. Mittelst Calciumcarbonat und Kohle. Verfahren von Leblanc.

2. Mittelst Baryumcarbonat und Kohle. Ueber die von G. Reinar[2]) vorgeschlagene Verwendung des Witherits statt Kalkstein beim Leblanc'schen Process ist eine Mittheilung von R. Wagner[3]) erschienen, nach welcher das Verfahren durchaus ungünstige Resultate giebt.

3) Mittelst Eisenoxyd und Kohle. In Bezug auf diese bekanntlich schon alte[4]), seit dem Jahre 1855 aber besonders durch Kopp[5]) ausgebildete und in die Praxis eingeführte Methode hat Waldeck[6]) eine Anzahl von Laboratoriumsversuchen mitgetheilt. Er erhitzte ein Gemenge von Natriumsulfat, Eisenoxyd und Kohle in dem Molecularverhältniss 3 : 1 : 8 (statt 3 : 2 : 16 Kopp), und erhielt eine Schmelze, die mit Wasser nicht aufquoll, sondern eine schwarzgrüne Lösung gab, welche durch Einleiten von Kohlensäure völlig klar wurde. Es zeigte sich aber, dass die geschmolzene Masse die gusseisernen Tiegel sehr bedeutend angriff, und in Folge dessen der ursprüngliche Eisengehalt der Mischung um das Vierfache zunahm. Die Ausbeute an Soda betrug nur 9·4 p. C. statt 36 p. C. Ausfüttern der Tiegel mit einer Mischung von Cokepulver und Theer schützte dieselben nicht. — Dieses Corrodiren der Gefässe tritt auch bei dem eigentlichen Kopp'schen Verfahren in so nachtheiliger Weise auf, dass die sonst vorzügliche Methode verlassen werden musste.

---

[1]) Jean, Compt. rend. LXVI, 801 und 918; Wagn. Jahresber. 1868, 199. [2]) Reinar, A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 32. [3]) Wagn. Jahresber. 1864, 167. [4]) Wagner, Regesten d. Sodafabr. 35. [5]) Kopp. A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 31. [6]) Waldeck, Dingl. pol. J. CXCII, 417; Wagn. Jahresber. 1869, 179.

4. **Aus Schwefelnatrium und Kohlensäure.** Das schon vielfach beschriebene [1]) und patentirte Verfahren der Zersetzung von Schwefelnatrium (durch Reduction von Glaubersalz mit Coke im Flammofen dargestellt) mit Kohlensäure, welches zuletzt von Gossage und von Hunt [2]) verbessert wurde, fand H. Fleck [3]) in dem Shanks'schen Etablissement zu St. Helens in versuchsweisem Betrieb. Das Schwefelnatrium befand sich in Form nussgrosser Stücke in einem mit Thon ausgeschlagenen verticalen Eisencylinder, der einen durchlöcherten Boden besass, unterhalb welchem Kohlensäure nebst Wasserdampf von 2 Atm. Spannung eingeleitet wurde. Nach beendigter Einwirkung ($Na_2S + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2S$) laugte man die Masse mit Wasser aus. — Der entweichende Schwefelwasserstoff kann mittelst Eisenoxyd (Laming, Hill) zerstört, und aus dem erhaltenen Schwefeleisen durch Rösten schweflige Säure erzeugt werden. Einen zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs dienenden Apparat hat E. Kopp [4]) in seiner Abhandlung über die Verwerthung der Rückstände von der Soda- und Chlorkalkfabrikation beschrieben.

Das Verfahren ist neuerdings wieder in England J. Young [5]) sowie Prache [6]) patentirt worden. Ersterer erhitzt Schwefelnatriumlösung in einem geschlossenen Kessel zum Sieden und leitet dann Kohlensäure ein. Prache lässt Kohlensäure auf ein Gemisch von Eisenhydroxyd und Schwefelnatriumlösung einwirken, und zerstört den entweichenden Schwefelwasserstoff durch Einleiten in Wasser, in welchem wieder Eisenhydroxyd suspendirt ist.

W. Reissig [7]) hat vorgeschlagen, das gewässerte Schwefelnatrium $Na_2S + 9H_2O$ zum Reinigen kohlensäurereicher Leuchtgase anzuwenden und den entstehenden Schwefelwasserstoff mittelst Laming'scher Masse zu entfernen. Als Nebenproduct gewinnt man Soda.

5. **Aus Schwefelnatrium und Ammmoniumcarbonat.** Laming [8]) will das ammoniumcarbonathaltige Condensationswasser der Gasfabriken zur Sodadarstellung verwenden, indem er Schwefelnatrium damit übergiesst, und in einer Retorte bis zur Trockne erhitzt. Es bleibt Soda zurück, während Ammoniumhydrosulfid sich verflüchtigt, welches man mittelst porösem Eisenoxyd entschwefelt, und dann durch Einleiten von Kohlensäure wieder in Carbonat überführt.

---

[1]) Wagn. Regesten der Sodafabr. 37. [2]) Gossage, Hunt. — A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 32. [3]) Fleck, Wagn. Jahresber. 1862, 226. [4]) Kopp, Bull. soc. chim. 1865. II. 335 u. 440. [5]) Young, Engl. Pat. v. 10. Octbr. 1872, Nr. 2989. [6]) Prache, Bull. soc. chim. XX. 92; Wagn. Jahresber. 1873, 258. [7]) Reissig, Journ. f. Gasbeleucht. 1865, 367; Wagn. Jahresber. 1865, 238. [8]) Laming, Wagn. Jahresber. 1863, 713.

6. **Aus Schwefelnatrium und Thonerde.** R. Wagner[1]) schlägt vor, Schwefelnatriumlösung mit überschüssiger Thonerde (aus Bauxit oder Kryolith) zu kochen, wodurch Natriumaluminat entsteht, welches man durch Kohlensäure zersetzt.

III. Soda aus anderen natriumhaltigen Materialien.

1. **Aus Natriumnitrat.** Zu den früheren Vorschlägen[2]) über die Verwendung dieses Körpers zur Sodagewinnung sind wenig neue hinzugekommen. R. Wagner[3]) macht darauf aufmerksam, dass der Natronsalpeter durch Erhitzen mit Thonerdehydrat zersetzt werden kann, wobei rothe Salpetersäure überdestillirt, während Natriumaluminat zurückbleibt. — J. Walz[4]) schlägt vor, den Salpeter mit Calciumcarbonat unter Zuführung von Dampf in Retorten zu erhitzen. — Hargreaves[5]) gewinnt Soda aus den bei seiner Methode der Umwandlung von Roheisen zu Stahl oder Stabeisen mittelst Natronsalpeter abfallenden Schlacken. — E. Pollacci[6]) stellt Aetznatron dar, indem er Natriumnitrat mit 2 bis 3 Thln. Eisendraht (statt Kupfer. Wöhler) in einem eisernen Tiegel zum Rothglühen erhitzt und nachher mit Wasser auslaugt: $6 NaNO_3 + 10 Fe = 3 Na_2O + 5 Fe_2O_3 + 6 N$. — Endlich wird bei der Umwandlung des Natronsalpeters in Kalisalpeter durch Behandeln des ersteren mit Potasche oder Aetzkali als Nebenproduct Soda erhalten (siehe Kalisalpeter).

2. **Aus Kryolith.** Die Gewinnung von Soda als Nebenproduct bei der Kryolith- und Bauxitverarbeitung gehört in den diese letzteren betreffenden Artikel.

3. **Natürliche Soda.** Ueber das Vorkommen und die Verarbeitung natürlicher Soda sind seit dem Jahre 1862 nur wenige Mittheilungen erschienen. Von ungarischer Soda, deren Production in den letzten Jahren sehr unbedeutend war (sie soll 1868 nur noch 3500 Ctr. Rohwaare betragen haben), hat J. Schapringer[7]) zwei Proben untresucht, welche aus der Gegend von Kalocsa an der Donau stammen. Dieselben enthielten nur 29 p. C. Na_2CO_3 in der rohen und 40 p. C. in der calcinirten Waare, der Hauptbestandtheil war Kochsalz. — Grössere Wichtigkeit hat die aus den unterägyptischen Natronseen gewonnene natürliche Soda erhalten, von welcher aus dem Hafen von Alexandria

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1865, 332. [2]) Wagner, Regest. d. Sodafabr. 54; A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1862, 29. [3]) Wagn. Jahresber. 1865, 250. [4]) Walz, Wagn. Jahresber. 1869, 182. [5]) Hargreaves, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 192. [6]) Pollacci, Wagn. Jahresber. 1873, 261 [7]) Schapringer, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 495; Wagn. Jahresber. 1868, 202.

jährlich 50 000 Ctr. exportirt werden [1]. — O. Popp [2]) analysirte drei Sorten ägyptischer Trona und fand darin 26, 32 und 64 p.C. Natriumsesquicarbonat, nebst Natriumsulfat, Chlornatrium und Wasser als weitere Hauptbestandtheile. — J. Joffre [3]) untersuchte eine natürliche Soda aus Südfezzan an der Grenze der Sahara, welche 98·5 p. C. Sesquicarbonat; $Na_4 H_2 (CO_3)_3 + 3 H_2O$, enthielt. — R. Haines [4]) berichtet über eine bei Aden an der östlichen Meeresküste vor sich gehende Bildung von natürlicher Soda mit 51 p. C. Carbonat und F. Schickendantz [5]) über ein aus Flüssen der Cordilleren efflorescirendes Salz (Ccollpa) von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 3 H_2O$. — Ueber die Natronseen in Californien hat Philipps [6]) Mittheilungen gemacht. — Das natürliche Glaubersalz einiger sibirischer Seen wird von M. Prang in Barnaul (Tomsk) auf Soda verarbeitet [7]).

Ueber Soda aus Seepflanzen, Schlempe, Kohle etc. siehe Kali- und Jodindustrie.

Statistik. Von statistischen Angaben mögen hier nur folgende, dem amtlichen Katalog der Ausstellung des Deutschen Reichs S. 102 entnommene Tabellen Platz finden, welche ein Bild der Zunahme der Sodaindustrie in den Jahren 1867 bis 1872 geben.

Totalproduction in Centnern.

Jahr	Sulfat	Calcinirte Soda	Krystallisirte Soda	Aetznatron
1867	715 349	524 988	120 545	17 800
1868	690 949	522 121	113 796	21 083
1869	736 017	532 878	121 372	26 640
1870	739 549	548 148	126 332	29 458
1871	833 375	623 370	124 870	33 701
1872	1 032 357	724 539	128 776	39 723
Zahl der betheiligten Fabriken	15	15	8	9

[1]) Nach Beilstein, D. chem. Grossindustrie a. d. Weltausst. zu Wien 1873, 53. [2]) Popp, Ann. Chem. Pharm. CLV, 348. [3]) Joffre, Bull. soc. chim. 12, 102; Wagn. Jahresber. 1869, 182. [4]) Haines, Wagn. Jahresber. 1864, 169. [5]) Schickendantz, Ann. Chem. Pharm. CLV, 359. [6]) Philipps, Bull. de la soc. d'Encouragement 1869, 714. [7]) Nach Beilstein, Chem. Grossindustr. 55.

Export in ausserdeutsche Länder, Centner.

Jahr	Sulfat	Calcinirte Soda	Krystallisirte Soda	Aetznatron
1867	14666	2250	1833	1252
1868	15333	2325	1833	2684
1869	19333	2378	2000	4450
1870	18666	2375	2333	6039
1871	21333	2937	2666	6655
1872	52000	3750	3333	6431
Zahl der beheiligten Fabriken	15	15	8	9

Zusatz zu Seite 421.

Die Auffassung Kolb's ist von der angegebenen etwas abweichend. Er sagt: „Wenn die Bildung von Calciumoxysulfid unerlässlich ist, so muss die Mischung I. eine vollständig mit Kohlensäure gesättigte Soda, frei von Schwefelnatrium geben, während die Mischung II. nur Schwefelnatrium (vorausgesetzt dass das Schwefelcalcium löslich ist) liefern wird. Wenn dagegen das Schwefelcalcium unlöslich in der alkalischen Lauge ist, so werden die Resultate beider Versuche im Wesentlichen gleich sein." Weil dies nun der Fall ist, so schliesst Kolb, dass die Oxysulfidtheorie unhaltbar erscheine: „denn beim Schmelzen der Mischung II. konnten nur Calciumcarbonat und Schwefelcalcium entstehen, welche bei der Behandlung mit Wasser sich nicht zersetzten [1]."

Da indessen durchaus nicht abzusehen ist, wesshalb sich beim Schmelzen der Mischung II. nicht auch Calciumoxysulfid bilden könnte, wenn ein solches existirte, so wurden die Kolb'schen Versuche in der Seite 421 angeführten Weise interpretirt, in welcher sie deutlicher einen Beweis gegen das Oxysulfid abgeben.

[1]) Ann. chim. phys. (4) VII, 125, 126.

Die Verwerthung der Sodarückstände, (Regeneration des Schwefels und Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium).

Von Dr. **Ferd. Tiemann**,

Assistenten am Berliner Universitätslaboratorium.

Seit länger als fünfzig Jahren liefert Leblanc's Sodaprocess fast ausschliesslich die enormen Massen von Soda, welche alljährlich in allen civilisirten Ländern der Erde zu den verschiedensten Zwecken verbraucht werden.

Dieser Process, ausgezeichnet wie er ist — denn die lebhaften Bestrebungen einer grossen Anzahl von praktischen Chemikern sind während mehr als einem halben Jahrhundert nicht im Stande gewesen, ihn durch ein einfacheres und besseres Verfahren zu ersetzen — dieser Process, welcher voraussichtlich auch in der Zukunft noch neben einem anderen jetzt in allgemeinere Aufnahme kommenden Verfahren, dem Ammoniaksodaprocess, seinen Platz behaupten wird, ist gleichwohl mit einem wesentlichen Uebelstande behaftet, welcher, wenn auch schon früh bemerkt, doch immer mehr und mehr in die Augen trat, je länger der Process selbst angewandt wurde.

Die Darstellung von Soda aus dem Kochsalz beruht bekanntlich erstens auf der Umbildung dieses Salzes mittelst Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure zu Natriumsulfat und zweitens auf der Verwandlung der letzteren Verbindung, durch Glühen mit Kohle und Calciumcarbonat, in Natriumcarbonat. In der zweiten Phase des Processes resultirt als zweites Hauptumbildungsproduct Calciumsulfid im Verhältniss zu der gebildeten Soda.

Das stets im Ueberschuss vorhandene Calciumcarbonat wird theilweise in Aetzkalk verwandelt, unverbrannte Kohle, Aschenbestandtheile der Kohle und Flugstaub von der Feuerung, d. h. Sand, Silicate etc., mischen sich der Schmelze bei. Diese enthält, da die Reduction des Natriumsulfats zu Natriumsulfid und die Umsetzung des letzteren mit

Calciumcarbonat nicht ganz vollständig erfolgen, ausserdem namhafte Mengen von unzersetztem Natriumsulfat und Natriumsulfid.

Bei der Behandlung eines solchen Gemisches mit Wasser werden die Natriumverbindungen, besonders also Natriumcarbonat und Natriumsulfat, aufgelöst, und es bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher seiner Hauptmasse nach aus Calciumsulfid, Calciumhydrat und Calciumcarbonat besteht und welcher auch die in die ursprüngliche Schmelze gelangten Verunreinigungen, d. h. Sand, Silicate, Kohlepartikelchen etc., enthält.

Dieser Rückstand, auf dessen Unlöslichkeit und Unveränderlichkeit, so lange Wasser allein darauf einwirkt, die rasche Darstellbarkeit verhältnissmässig reiner Sodalaugen beruht, ist lange Zeit für den Fabrikanten ein lästiges Nebenproduct gewesen.

Da die Rückstände keinen Werth besitzen, so wurden sie in der Nähe der Fabriken auf Haufen gestürzt, welche, da jede Tonne Soda etwa $1^1/_2$ Tonnen Rückstände liefert, mit der Zeit zu Bergen anwuchsen und schon durch die in Anspruch genommene werthvolle Bodenfläche den Fabrikanten zur Last fielen.

Diese Aufspeicherung bedingt jedoch noch andere Uebelstände von ungleich grösserer Bedeutung. So unveränderlich die Rückstände sich nämlich, wie schon bemerkt, bei der Einwirkung allein des Wassers erweisen, ebenso leicht erleiden sie unter dem Einflusse der Luft Zersetzung. Als gasförmiges Product dieser Zersetzung tritt Schwefelwasserstoff auf, welcher die Umgebung verpestet. Gleichzeitig werden unter Schwefelabscheidung neben Gyps lösliche Calcium- und Natriumsalze der unterschwefligen und schwefligen Säure gebildet, der abgeschiedene Schwefel vereinigt sich zum Theil mit unverändert gebliebenem Calciumsulfid zu löslichen Calciumpolysulfiden, deren wässerige Auflösungen wiederum zum Lösen von freiem Schwefel besonders geeignet sind u. s. f.

Wenn atmosphärische Niederschläge in die durch die Einwirkung der Luft veränderten Rückstände eindringen, so werden die darin enthaltenen löslichen Substanzen ausgelaugt und am Fusse der Haufen fliesst eine gelbe übelriechende Flüssigkeit ab, welche mit den schon genannten löslichen Schwefelverbindungen nahezu gesättigt ist. Benachbarte Flüsse, namentlich kleinere Bäche und zum Theil auch Brunnen, werden hierdurch in bedenklicher Weise verunreinigt. Verdünnte Lösungen von Calciumpolysulfiden, von Schwefel in Calciumpolysulfidlaugen, von schweflig- und unterschwefligsauren Salzen erleiden aber in Berührung mit der Luft nach kurzer Zeit eine abermalige Zersetzung; Bach- oder Brunnenwasser, welches derartige Verbindungen enthält, entwickelt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff, während erhebliche Quantitäten von Schwefel sich niederschlagen. Die ursprünglich darin vorhandenen Salze der niederen Sauerstoff-

säuren des Schwefels werden in Salze höherer Sauerstoffsäuren übergeführt, und als hauptsächliches Endproduct aller dieser Umwandlungen resultirt — Gyps, welcher, obschon weit schwieriger löslich als die Verbindungen, aus denen er entstanden ist, sich gleichwohl nur zum Theil abscheidet, zum Theil aber in dem Wasser gelöst bleibt. An Gyps reiche Wasser sind ihrer beträchtlichen Härte wegen wiederum zu vielen technischen Zwecken nicht mehr zu verwenden.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt, dass jede Aufspeicherung von Sodarückständen eine Verunreinigung der Atmosphäre und des Wassers der Nachbarschaft zur Folge haben muss.

Die dadurch herbeigeführten Uebelstände würden sich überall schon in kurzer Zeit bis zur Unerträglichkeit gesteigert haben, wenn nicht, Dank den eingetretenen Umsetzungen, die Rückstände an der Oberfläche rasch erhärteten und somit in einen für Wasser und bis zu einem gewissen Grade auch für Luft undurchdringlichen Mantel gehüllt würden. Dieser Umstand verlangsamt die früher beschriebenen Zersetzungen bedeutend und mildert dadurch die bereits angedeuteten, damit verbundenen Missstände; aber er ist durchaus nicht im Stande, dieselben vollständig zu beseitigen.

Seitdem der Einfluss der Beschaffenheit von Boden, Luft und Wasser auf den Gesundheitszustand der Bevölkerung auf das Unzweideutigste nachgewiesen worden ist, seitdem man gelernt hat, in die Berechnung der nationalen Wohlfahrt und des nationalen Reichthums als wichtigsten Factor das Leben und die Lebensdauer des einzelnen Individuums einzusetzen, lenkt die allgemeine Aufmerksamkeit und besonders die Aufmerksamkeit der Sanitätsbehörden sich mit Recht stets von Neuem allen Verhältnissen zu, welche eine Beeinträchtigung des Bodens, des Wassers oder der Atmosphäre bedingen können.

Auch die nachtheiligen Folgen der Aufspeicherung grösserer Mengen von Sodarückständen verdienen in dieser Beziehung die vollste Beachtung; sie haben diese bisher wohl nur deshalb nicht genügend gefunden, weil die der chemischen Grossindustrie dienenden Fabriken lange Zeit auch andere mehr in die Augen fallende Uebelstände (Entwickelung von schwefliger Säure und Salzsäure, Verunreinigung der benachbarten Bäche durch saure Manganbrühen etc.) mit sich brachten.

Vereinzelte Versuche, Abhilfe für die durch Ansammlung der Sodarückstände entstehenden Missstände zu schaffen, sind indessen schon frühzeitig und auch später des Oefteren gemacht worden. Man hat sich bemüht, entweder die Bildung der Rückstände bei dem Sodaprocess überhaupt zu vermeiden, oder denselben als solchen geeignete Verwendungen zu verschaffen, oder endlich aus denselben nützliche Fabrikationsproducte darzustellen.

Die hauptsächlichsten der zu verschiedenen Zeiten zu den angegebenen Zwecken gemachten Vorschläge sollen hier in der soeben ge-

troffenen Eintheilung und in chronologischer Reihenfolge kurz erwähnt werden.

Verfahren, durch welche die Bildung kalk- und schwefelhaltiger Rückstände umgangen werden soll.

Vorschläge zu derartigen Verfahren werden bereits von Dumas in seinem 1832 erschienenen Handbuche der angewandten Chemie (Bd. II, S. 490) erwähnt und sind auch in neuerer Zeit wiederholt gemacht worden. Dieselben stützen sich sämmtlich auf die nämlichen Reactionen, auf die Reduction des Natriumsulfats durch Kohle zu Natriumsulfid und auf die directe Umwandlung der letzteren Verbindung durch Kohlensäure und Wasserdampf in Natriumcarbonat und Schwefelwasserstoff. Lezterer sollte verbrannt und die dabei resultirende schweflige Säure zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden. Beringer[1]) giebt an, auf die angegebene Weise schwefelhaltige Sodamutterlaugen mit Erfolg verarbeitet zu haben, W. Hunt[2]) hat sich einen auf den beschriebenen Reactionen beruhenden Process zur Fabrikation von Soda nochmals im Jahre 1861 patentiren lassen, und W. Gossage[3]) kommt noch später für den nämlichen Zweck auf dieselben Reactionen zurück, nur schlägt derselbe vor, das entwickelte Schwefelwasserstoffgas durch Eisenoxyd zu absorbiren und das geschwefelte Eisenoxyd später in Kiesöfen zur Gewinnung von schwefliger Säure abzurösten.

Alle diese Verfahren sind nur versuchsweise angewandt, und da sie sich nicht bewährt haben, bald wieder aufgegeben worden.

Verwendungen der Sodarückstände als solcher.

Deacon[4]) und Andere[5]) haben, auf das leichte Erhärten der Rückstände an der Luft gestützt, vorgeschlagen, dieselben mit Sand zu mischen und das Gemisch zum Formen von Bausteinen oder direct zum Chaussiren von Fusswegen etc. zu benutzen; Kuhlmann[5]) versetzt die Rückstände mit abgebrannten Pyriten und brennt daraus Ziegel und Ziegelsteine; Liesching[6]) endlich will die Rückstände als Gegenmittel gegen die Kartoffel- und Traubenkrankheit verwandt wissen.

Keiner dieser Vorschläge hat vermocht, dauernd praktische Erfolge zu erzielen. Fr. Varrentrapp[7]) bespricht neuerdings nochmals die Anwendung der Sodarückstände zu Strassendammaufschüttungen

---

[1]) Beringer, Jahresber. 1847/48, 1052; Dingl. pol. J. CLV, 286. [2]) W. Hunt, Journ. of arts. London, Jan. 1861, 20; Dingl. pol. J. CLXI, 377. [3]) W. Gossage, Dingl. pol. J. CLXII, 283; vergl. auch S. 465 dieses Berichtes. [4]) Scheurer-Kestner, Bull. Soc. industr. Mulhouse 1868, 120. [5]) Varrentrapp, Dingl. pol. J. CLVIII, 420. [6]) Liesching, Pol. Centralbl. 1863, 1242. [7]) Fr. Varrentrapp, Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1874, 408.

und hebt auch die Nachtheile hervor, welche bei der Verwendung der Rückstände zum Ausfüllen von Bauterrain hier und da wahrzunehmen waren. In Folge von Gypsbildung findet nämlich ein fortwährendes, sehr unangenehmes Heben des Grundes statt.

Verfahren zur Darstellung nützlicher Fabrikationsproducte aus den Sodarückständen.

Der Schwefel, obschon nur Umbildungsagens, da er nicht Bestandtheil des Fabrikationsproductes wird, ist doch das werthvollste der in den Sodaprocess eingeführten Materialien; über $^4/_5$ des in der Form von Schwefelsäure zur Umwandlung von Kochsalz in Soda angewandten Schwefels gehen in die Rückstände über.

Aus der leichten Zersetzbarkeit der letzteren und aus der hervorragenden Rolle, welche der Schwefel bei den stattfindenden Zersetzungen spielte, durfte mit Recht gefolgert werden, dass derselbe in den Rückständen nur lose gebunden, mithin in einem leicht zugänglichen Zustande vorhanden sei.

Diese Verhältnisse zusammen mussten alsbald dazu auffordern, die Darstellung von Schwefel oder von verkäuflichen Schwefelverbindungen aus den Sodarückständen zu versuchen; konnte man diese genügend billig bewerkstelligen, so war dadurch gleichzeitig eine ganz erhebliche Verminderung in den Productionskosten der Soda gegeben.

Erfolge in dieser Richtung sind, soweit dem Verfasser bekannt geworden, zuerst von T. H. Leighton[1]) erzielt worden; derselbe liess sich am 11. October 1836 in England neben Anderem ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Schwefel patentiren, welches darin bestand, dass er die Rückstände an der Luft längere Zeit der freiwilligen Oxydation überliess, sie danach auslaugte und aus der erhaltenen Lauge durch Salzsäure Schwefel fällte.

Von denen, welche in ähnlichem Sinne thätig gewesen sind, verdient demnächst W. Gossage[2]) genannt zu werden. Derselbe wies im Jahre 1838 nach, dass Calciumsulfid durch feuchte Kohlensäure zu Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff und zwar genau im Aequivalentverhältniss zersetzt wird, und war seit jener Zeit unablässig bemüht, den so gewonnenen Schwefelwasserstoff auf eine geeignete Weise in schweflige Säure überzuführen. 1858[3]) liess er sich ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure aus der durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff erhaltenen, mit Stickstoff, Wasserdampf etc. gemengten gasförmigen schwefligen Säure patentiren.

---

[1]) T. H. Leighton, Engl. Patent Nro. 7061. 1836. [2]) W. Gossage, Chem. News, Sept. 1861, 95; Dingl. pol. J. CLXII, 283. W. Gossage, A history of Sodamanufacture, Liverpool 1853. [3]) Rep. of Patent. Invent. June 1858, 458; Wagn. Jahresber. 1858, 95.

Das bei der Verbrennung resultirende Gasgemenge wird zunächst abgekühlt und darauf in einem Cokethurm mit Wasser behandelt, welches die schweflige Säure daraus aufnimmt. Die unten abfliessende Lösung wird so oft mit neuen Mengen des Gasgemenges in Berührung gebracht, bis sie mit schwefliger Säure nahezu gesättigt ist. Die resultirende wässerige schweflige Säure wird entweder direct zu Schwefelsäure oxydirt, indem man sie mehrere Male einem aufsteigenden Luftstrome entgegen in einem Cokethurm abwärts passiren lässt oder indem man das gelöste schwefligsaure Gas durch Erhitzen austreibt und auf die gewöhnliche Weise in die Schwefelsäurekammern einführt.

Später empfahl Gossage[1]), den durch die Einwirkung von Kohlensäure auf die Rückstände entwickelten Schwefelwasserstoff durch Eisenoxyd zu zersetzen und den von letzterem zurückgehaltenen Schwefel durch Rösten in für die Bleikammern direct verwendbare schweflige Säure überzuführen.

W. S. Losh[2]) nahm im Jahre 1852 ein Patent zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium (Antichlor) aus den Sodarückständen. Er oxydirt dieselben zunächst, indem er sie in Haufen längere Zeit der Einwirkung der Luft preisgiebt, laugt alsdann aus, fällt aus der Lauge den Kalk mittelst Natriumcarbonats als Calciumcarbonat und erhält durch Eindampfen der von dem Kalkniederschlage decantirten Flüssigkeit eine Lösung, aus welcher beim Erkalten beträchtliche Mengen von unterschwefligsaurem Natrium auskrystallisiren. Nach Losh's Verfahren, welches übrigens schon in der ersten deutschen Auflage von Muspratt's Technologie ausführlich beschrieben worden ist, hat man seit langer Zeit auf den Walker Alkaliworks bei Newcastle bedeutende Quantitäten des genannten Salzes dargestellt.

M. Delamare[3]) schlug vor, die Sodarückstände mit Schwefel und Wasser zu kochen und die dabei resultirende, Calciumpolysulfide enthaltende Flüssigkeit zur Bereitung von Schwefelwasser für medicinische Zwecke, zum Schwefeln des Weinstockes oder in den Nickelhütten zum Ausfällen von Kobalt und Nickel zu verwenden.

P. A. Favre[4]) suspendirt die Rückstände in Wasser und entwickelt daraus durch Hinzufügen von Salzsäure Schwefelwasserstoff. Letzterer wird entweder durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure zu Schwefel reducirt oder direct verbrannt, um in der Form von schwefliger Säure in die Schwefelsäurekammern eingeführt zu werden.

E. Kopp[5]) verwendet die Sodarückstände wie Losh zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium. Er vermischt sie zu

---

1) W. Gossage, Chem. News Sept. 1861, Nr. 95. 2) Losh, Wagn. Jahresber. 1868, 176. 3) Scheurer-Kestner, Bull. Soc. industr. Mulhouse 1868, 120; Dingl. pol. J. CXXXVII, 207. 4) P. A. Favre, Wagn. Jahresber. 1856, 70; Rep. of Patent. Invent. 1856, 161. 5) E. Kopp, Wagn. Jahresber. 1858, 92; Dingl. pol. J. CXL, 383.

diesem Zwecke mit 10 bis 15 p. C. Schwefel und der 12- bis 15fachen Gewichtsmenge Wasser und lässt das Gemisch eine Stunde lang kochen. Die dadurch erhaltene Lösung von Calciumpolysulfiden wird zusammen mit den darin suspendirten ungelösten Substanzen in einem geschlossenen, mit Rührvorrichtung versehenen Apparate mit schwefliger Säure behandelt, worauf man sie abzieht und zur Klärung kurze Zeit sich selbst überlässt. Die von dem Niederschlage decantirte Flüssigkeit ist eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Calcium, aus welcher dieses Salz durch vorsichtiges Eindampfen bei niedriger Temperatur (rasches Eindampfen, sowie höhere Temperatur zersetzen dasselbe) leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann. Zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium wird die Lösung des Calciumsalzes mit Natriumsulfat zersetzt, von dem ausgeschiedenen Gyps durch Decantiren getrennt, eingedampft und zur Krystallisation gestellt.

Th. Spencer[1]) nahm 1860 ein Patent auf ein Verfahren zur Verwerthung des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels. Er entwickelt aus den Rückständen durch Kohlensäure oder Salzsäure Schwefelwasserstoff, welchen letzteren er von einem niederen Oxyde des Eisens (geröstetem Spatheisenstein oder Brauneisenstein etc., durch Erhitzen mit Kohle theilweise reducirt) absorbiren lässt. Sobald die Eisenverbindung ihr Absorptionsvermögen für Schwefelwasserstoff verloren hat, setzt man sie in dünnen Schichten der Einwirkung der Luft aus, wodurch sie fast vollständig in freien Schwefel und Eisenoxyd umgewandelt — Eisensulfat wird nur in sehr geringer Menge gebildet — und so von Neuem in einen für die Aufnahme von Schwefelwasserstoff geeigneten Zustand gebracht wird. Oxydation und Schwefelung der Masse wechseln mit einander ab, bis die Wirkung der letzteren auf Schwefelwasserstoff vollständig und endgültig erschöpft ist; sie enthält dann eine grössere Menge freien Schwefels, welcher die Eisenverbindung umhüllend, den Zutritt der Luft zu derselben und damit ihre Oxydation verhindert. Die Masse wird destillirt, wenn man den Schwefel als solchen, abgeröstet, wenn man schweflige Säure gewinnen will.

Es ist dies das nämliche Princip, welches F. C. Hills[2]) schon seit dem Jahre 1857 mit grösstem Erfolge zur Absorption und zweckmässigen Verwerthung des im Steinkohlengase enthaltenen Schwefelwasserstoffs angewandt hat.

J. Townsend und J. Walker[3]) benutzen die Rückstände zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium, von Schwefelmetallen oder von freiem Schwefel. Im ersten Falle verfahren sie wie Losh;

[1]) Th. Spencer, Wagn. Jahresber. 1860, 182; Rep. of Patent. Invent. March 1860, 53. [2]) F. C. Hills, Patent Nro. 1873, 6. Juli 1857. [3]) J. Townsend u. J. Walker, Rep. of Patent. Invent. Sept. 1861, 232.

nur lassen sie auf die gelben Schwefellaugen, bevor sie diese mit Soda umsetzen, in einem Cokethurme Luft einwirken, damit die vorhandenen Polysulfide zerstört und möglichst in Hyposulfite übergeführt werden. Zur Gewinnung von Schwefel oder von Schwefelmetallen werden die unoxydirten Schwefellaugen mit saurer Manganbrühe, dem Nebenproducte der Chlorkalkfabrikation, vermischt; es resultiren dabei, je nach den Verhältnissen, in welchen man beide Flüssigkeiten zusammenbringt, Fällungen von Schwefel, von Schwefel und Schwefeleisen oder endlich von Schwefel, Schwefeleisen und Schwefelmangan. Die einen oder anderen Niederschläge werden getrocknet und schliesslich in Kiesöfen abgeröstet, um den darin enthaltenen Schwefel in schweflige Säure überzuführen.

Auf ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus den Sodarückständen hat J. L. Jullion[1]) 1861 ein Patent genommen, nur wendet derselbe als Fällungsmittel an Stelle der sauren Manganbrühe verdünnte Salzsäure an.

Auch Noble[2]) benutzt die bei dem Auslaugen der oxydirten Rückstände resultirende gelbe Lösung zur Darstellung von Schwefel und unterschwefligsaurem Natrium. Noble lässt die Lauge zu diesem Zwecke in einem Cokethurm einem Strome aufsteigender schwefliger Säure entgegenfliessen, wodurch Schwefel gefällt und unterschwefligsaures Calcium gebildet wird, welches letztere durch Abdampfen der von dem Schwefelniederschlage getrennten Flüssigkeit krystallisirt erhalten werden kann. Durch Umsetzung mit Soda wird unterschwefligsaures Natrium gewonnen. Will man nur Schwefel darstellen, so wird die Lösung des unreinen Calciumhyposulfits mit gelber, — also nicht mit schwefliger Säure behandelter Lauge vermischt und aus dem Gemische durch Salzsäure Schwefel gefällt.

P. Ward[3]) hat vorgeschlagen durch Glühen der Sodarückstände mit rohem Natriumsulfat eine lösliche Doppelverbindung von Calcium- und Natriumsulfid darzustellen, welche, wie er meint, in vielen Fällen die reine Soda ersetzen könne.

Von den angeführten Verfahren haben sich nur die zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium bewährt; alle übrigen sind Vorschläge geblieben und über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen.

Da das unterschwefligsaure Natrium aber im Verhältniss zur Soda eine nur beschränkte Anwendung findet, so musste man von vornherein die Hoffnung aufgeben, durch Fabrikation desselben sich der Sodarückstände vollständig zu entledigen. Dieses war nur dann möglich, wenn es gelang, den Schwefel aus den Rückständen als solchen wiederzugewinnen.

---

1) Mond, Dingl. pol. J. CXCI, 374. 2) Noble, Wagn. Jahresber. 1862, 201; Rep. of Pat. Invent. May 1862, 413. 3) Ward, Pol. Centralbl. 1863, 1449.

Die Versuche von Leighton, Gossage, Losh, Townsend und Walker sowie Anderer hatten immerhin gezeigt, dass diese Aufgabe keine unlösbare war, ja sie hatten bereits die Wege angedeutet, welche nach dieser Richtung hin einzuschlagen waren und die chemischen Reactionen im Allgemeinen klar gestellt, auf welche man sich dabei stützen konnte. Trotzdem standen der Lösung dieses Problems noch viele Schwierigkeiten entgegen; denn es handelte sich vor Allem darum, den Schwefel zu einem Preise wiederzugewinnen, welcher zu demjenigen des natürlichen Schwefels in einem richtigen Verhältnisse stand.

Noch ehe die letzten der im Vorstehenden angeführten Verfahren bekannt geworden waren, versuchten in Deutschland die Herren Schaffner und Guckelberger unabhängig von einander eine praktische Methode zur Wiedergewinnung des Schwefels aufzufinden.

Methode von Schaffner.

Schaffner[1]) wurde zu seinen Versuchen durch die Beobachtung veranlasst, dass an heissen Sommertagen aus den Sodarückständen ein weisses Salz auswitterte, welches sich bei der Analyse als aus unterschwefligsaurem Natrium bestehend erwies. Es zeigte sich bald, dass nach dem Abschaufeln dieser Auswitterungen neue entstanden und dass man durch Sammeln und Reinigen derselben mit Vortheil unterschwefligsaures Natrium darstellen konnte. Die weisse Salzmasse wurde zu diesem Zwecke in Wasser gelöst. Um geringe Mengen vorhandener Sulfide zu entfernen, fügte man Salzsäure hinzu, welche, wie sich bald zeigte, die letzteren früher als die gleichzeitig gelösten Hyposulfite angriff. Man setzte darauf die in Lösung befindlichen Calciumsalze mit Soda um, decantirte nach einiger Zeit von dem gefällten Calciumcarbonat und dampfte die Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Als die Nachfrage nach unterschwefligsaurem Natrium sich mehrte, versuchte man zuerst die Ausbeute an Auswitterungen dadurch zu erhöhen, dass man die Rückstände mit Glaubersalzlösung begoss und sie darauf in Haufen der oxydirenden Einwirkung der Luft preisgab. Da man hierdurch nicht den gewünschten Erfolg erzielte, schritt man zur Auslaugung der ganzen Masse der Haufen und fand alsbald, dass eine Lösung resultirte, welche entsprechend dem zugesetzten schwefelsauren Natrium zwar reichliche Mengen von unterschwefligsaurem

---

[1]) Schaffner, Wagn. Jahresber. 1869, 190; Dingl. pol. J. CXCIII, 42.

Natrium enthielt, aber auch mit grösseren Quantitäten von Calciumpolysulfiden verunreinigt war. Als man die letzteren auf gewohnte Weise mit Salzsäure zersetzen wollte, ergab sich eine reichliche Fällung von Schwefel, und zugleich trat eine heftige, die Arbeiter im höchsten Grade belästigende Schwefelwasserstoffentwickelung auf.

Die Schwefelausscheidung bei dieser Operation war so bedeutend, dass man auf den Gedanken kam, als Hauptproduct Schwefel aus den Sodarückständen darzustellen. Man studirte daher die Verhältnisse genauer, unter welchen die reichsten Schwefellaugen erhalten wurden. Da es sich jetzt um die Fabrikation von Schwefel und nicht länger um die von unterschwefligsaurem Natrium handelte, so nahm man von dem Zusatze von Glaubersalz Abstand, gab die Rückstände für sich in grossen Haufen der Einwirkung der Atmosphäre preis und unterwarf dieselben alsdann einer methodischen Auslaugung.

Es zeigte sich bald, dass die Rückstände bei erneuter Oxydation und Auslaugung nochmals verwerthbare Laugen lieferten, ja dass diese Processe mit Vortheil drei bis vier Male wiederholt werden konnten.

Die zweite und dritte Oxydation führte man zuerst in Gruben aus. Die durch die eintretenden Zersetzungen frei werdende Wärme wird darin besser zusammengehalten und die Oxydation geht rascher von statten. Später fing man an, die Rückstände zum zweiten und dritten Male in den Auslaugekästen selbst zu oxydiren und den Process durch einen Strom warmer Kamingase zu beschleunigen; die Oxydation verläuft dabei viel schneller und ist in 6 bis 8 Stunden beendigt, während die erste Oxydation in Haufen etwa einen Monat Zeit erfordert. Die Vortheile der künstlichen Oxydation bestehen in Ersparniss an Arbeitslöhnen und Platz, allein man erhält dadurch Laugen, welche weniger reich an Polysulfiden sind als die bei gewöhnlicher Temperatur resultirenden und mithin auch eine geringere Schwefelausbeute geben als die letzteren.

Die bei dem Zersetzen der Laugen durch Salzsäure in offenen Gefässen auftretende bedeutende Schwefelwasserstoffentwickelung belästigt die Arbeiter auf unerträgliche Weise und bedingt zugleich einen nicht unerheblichen Verlust an Schwefel.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, construirte Schaffner einen geschlossenen Schwefelfällapparat. Derselbe besteht aus zwei von Gusseisen oder Stein zusammengesetzten, vollständig verschliessbaren Zersetzungsgefässen, welche durch ein System von Röhren in der Weise mit einander verbunden sind, dass ein in dem einen oder dem anderen Gefässe entwickeltes Gas durch eine in die Deckelwölbung des Gefässes luftdicht eingefügte Leitungsröhre in die Flüssigkeit des zweiten Gefässes geleitet wird. Ausserdem sind Vorrichtungen zum Einbringen von Flüssigkeit, zum Einlassen von Wasserdampf und zum Ablassen überschüssig entwickelter Gase angebracht.

Füllt man nun beide Gefässe bis zu einer gewissen Höhe mit den durch Oxydation und Auslaugung der Rückstände gewonnenen, Polysulfide, Sulfite und Hyposulfite des Calciums (Natriums) enthaltenden Laugen und lässt man in eines der Gefässe Salzsäure eintreten, so wird aus der darin befindlichen Flüssigkeit unter Schwefelabscheidung zunächst Schwefelwasserstoff (aus den Polysulfiden), später schweflige Säure (aus den Hyposulfiten) entwickelt, welche letztere die Polysulfide in dem zweiten Zersetzungsgefässe unter Schwefelabscheidung in Hyposulfite verwandelt. Um die letzten Spuren von schwefliger Säure auszutreiben, lässt man in die mit Salzsäure versetzte Lauge gegen Ende der Operation heissen Wasserdampf eintreten. Die Flüssigkeit aus dem ersten Zersetzungsgefässe wird darauf in ein grösseres Bassin abgezogen; sie besteht aus einer neutralen Chlorcalciumlösung, in welcher ein feinkörniger, sich nach einiger Zeit gut absetzender Niederschlag von unreinem Schwefel suspendirt ist. Das Gefäss wird mit neuen Mengen frischer Schwefellauge beschickt. Fügt man jetzt zu der im zweiten Gefässe befindlichen, bereits mit schwefliger Säure behandelten Lösung Salzsäure, so tritt, da die Polysulfide derselben durch schweflige Säure zersetzt sind, unter Schwefelabscheidung nur noch eine Entwickelung von schwefliger Säure ein, welche aus der frischen Lauge im ersten Gefässe wiederum Schwefel abscheidet und die Polysulfide derselben in Hyposulfite verwandelt.

Man ersieht also, dass bei dem Schaffner'schen Verfahren nur einmal, bei Beginn einer Operation eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff eintreten kann.

Der auf die obige Weise gewonnene Schwefel ist nicht rein, sondern enthält Gyps, Schwefelarsen [1]) und Chlorcalcium beigemengt. Schaffner hat ein ausgezeichnetes Verfahren angegeben, um ihn rasch und vollständig von diesen Verunreinigungen zu befreien.

Der gewaschene gefällte Schwefel wird mit soviel Wasser angerührt, dass das Ganze eine breiartige Consistenz erhält. Darauf bringt man die Masse in einen gusseisernen, luftdicht verschliessbaren Kessel und fügt eine geringe Menge Kalkmilch hinzu. Der gusseiserne Kessel befindet sich in einer schmiedeeisernen Hülle und ist mit einer durch Maschinenkraft in Thätigkeit zu setzenden Rührvorrichtung versehen. Der ganze Apparat liegt nach der einen Seite hin geneigt und trägt ein Sicherheitsventil. Man lässt nun, nachdem der Rührer in Gang gesetzt worden ist, durch eine am unteren tiefsten Ende der schmiedeeisernen Hülle angebrachte Oeffnung Wasserdampf von $1^3/_4$ Atmosphären Spannung eintreten. Derselbe gelangt durch eine am oberen höchsten Ende des inneren Kessels befindliche Oeffnung in das Innere

[1]) Ueber den Arsengehalt des regenerirten Schwefels siehe R. Hasenclever, die Schwefelsäurefabrikation, Seite 182 dieses Berichtes.

des letzteren, nachdem er die gesammten Aussenflächen desselben bereits vorgewärmt hat. Der Schwefel schmilzt so unter Wasser, adhärirendes Calciumchlorid nimmt das Wasser auf, durch die hinzugesetzte Kalkmilch wird etwa vorhandene freie Säure neutralisirt, das überschüssige Kalkhydrat geht in Calciumsulfid über, welches sich mit dem anwesenden Arsensulfid zu löslichem Calciumsulfoarsenit verbindet. Der geschmolzene Schwefel sammelt sich in dem tiefsten Theile des Kessels, der Gyps ist als feines Krystallmehl in der darüberstehenden wässerigen Flüssigkeit suspendirt. Der Schwefel wird abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen.

Versuche von Guckelberger.

Zu derselben Zeit wie Schaffner, in den Jahren 1858 bis 1860, versuchte auch Guckelberger, die Sodarückstände zur Fabrikation von unterschwefligsaurem Natrium zu verwerthen. Er schlug hierbei den durch das bekannte Verfahren von Losh gegebenen Weg ein und bemerkte alsbald, dass durch Oxydation und Auslaugung der Sodarückstände Lösungen erhalten wurden, welche nicht nur Hyposulfite und Sulfite, sondern auch Polysulfide in grosser Menge enthielten und welche mit Säuren einen reichlichen Niederschlag von Schwefel gaben.

Wie Schaffner, so fand auch Guckelberger, dass die einmal ausgelaugten Rückstände bei wiederholter Oxydation und Auslaugung neue zum Fällen von Schwefel geeignete Laugen lieferten. Die obigen Versuche wurden, wie der Verfasser übereinstimmenden brieflichen Mittheilungen entnimmt, welche ihm von den Herren Guckelberger und Mond zugehen, im Auftrage des Herrn Guckelberger in Ringenkuhl von Herrn Mond ausgeführt. Dieselben hatten in Bezug auf Schwefelregeneration noch keine praktisch genügend vortheilhaft verwerthbare Gestalt angenommen, als Herr Mond Ringenkuhl verliess.

Mond's Verfahren.

Indem Herr Mond nunmehr anfing, die im Auftrage des Herrn Guckelberger in Ringenkuhl begonnenen Versuche selbständig weiterzuführen, richtete er sein Augenmerk zunächst auf Verbesserung der Methoden zur Oxydation der Rückstände; er bemühte sich, wie er dem Verfasser mittheilt, die Oxydation dadurch zu beschleunigen, dass er die Rückstände in Fässern mit durchlöchertem Boden, welche einen Schornstein trugen, einem aufsteigenden Luftstrome aussetzte, vermochte jedoch hierdurch nicht, den gewünschten Erfolg zu erzielen, da die schwammige Beschaffenheit der Rückstände das Eindringen der Luft erschwerte. Die Zersetzung verlief weit gleichmässiger, wenn man die Rückstände, in dünnen Schichten, auf Horden ausgebreitet, der

Einwirkung der Luft preisgab. **Mond** hat sich diese Erfindung 1861 in Frankreich patentiren lassen. Als er später versuchte, dies Patent in England zu verwerthen, stiess er auf die grössten Schwierigkeiten, da die englischen Verhältnisse einen Aufwand an Zeit, Raum und Arbeitskraft, wie sie das Verfahren erfordert, nicht gestatten; er fand aber, dass die englischen Sodarückstände weit lockerer waren als die, mit denen er bisher gearbeitet hatte, und kam daher auf frühere Versuche zurück, die Rückstände künstlich mittelst bewegter Luft zu oxydiren. Auf diese Weise gelangte er zu folgendem Verfahren für die Wiedergewinnung des Schwefels.

Die Sodarückstände bleiben in den Auslaugekästen, deren Zahl verdreifacht wird. Der zwischen den beiden Böden befindliche Raum steht durch ein Rohr mit einem Ventilator [1]) in Verbindung, dessen Arbeit durch ein in dem Rohre befindliches Register regulirt werden kann.

Sobald die letzte Sodalauge abgezogen worden ist, bläst man Luft ein; eine Pressung der letzteren von mehr als 15 bis 16 cm Wasser ist hierbei niemals nothwendig, eine Pressung von $1\frac{1}{2}$ cm Wasser genügt in den meisten Fällen. Die Rückstände erhitzen sich bei der so beschleunigten Oxydation bedeutend (bis auf 94° C.), sie entwickeln Wasserdämpfe, und an der Oberfläche derselben erscheinen weisse glänzende Flecken. An der Menge der entwickelten Wasserdämpfe, der Anzahl der Flecken und der Temperatur der Rückstände erkennt man, wann der erforderliche Oxydationsgrad eingetreten ist. Die Rückstände werden dann mit Wasser zugedeckt und einer methodischen Auslaugung unterworfen. Die Oxydation wird mehrere Male (drei- bis sechsmal) wiederholt, die Anzahl der erforderlichen Oxydationen, sowie die Dauer einer jeden einzelnen richten sich nach der mehr oder minder porösen Beschaffenheit der Rückstände.

Die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüssigkeiten werden in einem Bassin gesammelt und von dort in den Schwefelfällapparat übergeführt. Das Ausfällen des Schwefels geschieht mittelst Salzsäure in einem hölzernen, mit Deckel verschlossenen Gefässe, in welchem sich eine Rührvorrichtung befindet und welches mit einem Abzugsrohr für entwickelte Gase, sowie mit einem Rohre zum Einlassen von Wasserdampf versehen ist. Man lässt abwechselnd Salzsäure und Schwefellauge eintreten. Die Zersetzung erfolgt ohne jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder von schwefliger Säure, wenn man hierbei gewisse durch die Praxis in jedem einzelnen Falle zu bestimmende Verhältnisse festhält. Nach **Mond** ist dies der Fall,

[1]) Man wendet, wie dem Verfasser mitgetheilt wird, für diesen Zweck mit Vortheil einen von Herrn **Schiele** construirten, geräuschlos arbeitenden Ventilator an.

wenn die Aequivalente der in der Schwefellauge befindlichen Hyposulfite auf der einen sich zu denen der Polysulfide auf der anderen Seite wie 1 : 2 verhalten; er setzt dabei voraus, dass die Zersetzung dieser Verbindungen durch Salzsäure fast ausschliesslich nach der folgenden Gleichung vor sich gehe:

$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_x + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 2\,S + 2\,xS.$$

Die in dem Bassin gesammelten Laugen werden daher von Zeit zu Zeit einer chemischen Prüfung unterworfen; man bestimmt durch Titriren mit Jodlösung, vor und nach der Entfernung der Sulfide durch Zinkacetat, die Menge der darin vorhandenen Hyposulfite und Sulfide resp. Sulfhydrate.

Die Temperatur der Flüssigkeit in dem Schwefelfällapparat soll nicht unter 40° C. sinken und nicht über 60° C. steigen; im ersten Falle setzt sich der gefällte Schwefel nur schwierig vollständig ab, im zweiten werden grössere Mengen von Gyps gebildet, welche sich dem Schwefel beimischen. Die zersetzten, neutral gewordenen Laugen werden in Klärbassins abgezogen. Der auf dem Boden derselben sich ansammelnde Schwefel wurde früher nach dem Auswaschen getrocknet und direct geschmolzen; jetzt wird derselbe wohl nur noch in der von Schaffner angegebenen und bereits beschriebenen Weise weiter verarbeitet und gereinigt.

Verfahren von Guckelberger.

Hr. Guckelberger ist, wie er dem Verfasser mittheilt, lange Zeit durch den Eigenthümern der Ringenkuhler Fabrik gegenüber eingegangene Verpflichtungen an jeder Veröffentlichung der Ergebnisse seiner Versuche und an jeder Ausbeutung derselben im eigenen Interesse verhindert worden.

Die folgenden Angaben sind daher einem Schreiben entnommen, welches Hr. Guckelberger an den Berichterstatter gerichtet hat.

Auch Hr. Guckelberger versuchte bei der Fortsetzung der Versuche, welche Hr. Mond auf seine Veranlassung in der Ringenkuhler Fabrik angestellt hatte, die Oxydation der Sodarückstände direct in den Sodaauslaugekästen auszuführen, indem er die zwischen dem doppelten Boden derselben befindliche erschöpfte Luft von Zeit zu Zeit durch einen Strom Wasserdampf verdrängte. Obschon dieser Versuch von dem gewünschten Erfolg gekrönt war und bei dem nachherigen Auslaugen eine namentlich an Polysulfiden reiche Lösung gewonnen wurde, so unterliess Guckelberger gleichwohl auf diesen Erfolg ein Verfahren zu gründen, weil die besonderen Verhältnisse der Ringenkuhler Fabrik eine Vermehrung der Anzahl der Sodaauslaugekästen, welche in diesem Falle erforderlich gewesen wäre, nicht ge-

statteten. Hr. Guckelberger kam daher auf die Oxydation der Rückstände in Haufen zurück, stellte die Bedingungen fest, welche zur Bildung vorwiegend von Polysulfiden oder Hyposulfiten Veranlassung geben, vermischte die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüssigkeiten in der Weise, dass das Gemisch Polysulfide und Hyposulfite in einem bestimmten Verhältniss enthielt und fällte daraus den Schwefel fast genau nach dem Verfahren, welches von Mond beschrieben worden ist.

Verfahren von P. W. Hofmann.

In der grossen Sodafabrik zu Dieuze in Lothringen ist in den Jahren 1864 bis 1866 ein drittes Verfahren ausgebildet worden, welches neben der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen die Wiederbelebung des Mangans aus den bei der Chlorkalkfabrikation abfallenden sauren Manganlaugen bezweckt und daher ein combinirtes Schwefel- und Manganregenerationsverfahren genannt werden muss.

In Dieuze waren die Uebelstände, welche die Fabrikation der Soda und die des Chlorkalks zur Folge haben, besonders scharf hervorgetreten.

Die Sodarückstände waren seit länger als 30 Jahren berghoch aufgestürzt worden. In unmittelbarer Nähe der Fabrik fliesst ein kleiner Bach, welcher später das Städtchen Dieuze berührt und welcher die Gesammtmenge der bei feuchtem Wetter aus den Rückständen abfliessenden Schwefelverbindungen, wie auch die sauren Manganbrühen in sich aufzunehmen hatte. Das Wasser des Baches war auf eine Strecke von 6 bis 8 Km hin durch gefälltes Schwefeleisen (aus den Manganbrühen herstammend) schwarz gefärbt und verpestete die Umgegend in so hohem Grade mit Schwefelwasserstoff, dass die Behörden drohten, die Fabrik zu schliessen, wenn diese Uebelstände nicht alsbald radical beseitigt würden.

Der Lösung dieser Aufgabe hat sich einer der damaligen Dirigenten der Fabrik, Hr. P. W. Hofmann, mit Erfolg unterzogen. Bei den langwierigen Untersuchungen, welche zu diesem Zwecke nothwendig waren, ist derselbe, wie er dankbar anerkennt, thatkräftigst von den Herren E. Kopp und P. Buquet unterstützt worden.

Hr. Kopp[1]) hatte früher bereits versucht, die Rückstände direct mit sauren Manganbrühen zu zersetzen und den dadurch entwickelten Schwefelwasserstoff durch vollständiges oder unvollständiges Verbrennen (letzteres unter Schwefelabscheidung) in der Form von schwefliger Säure zu verwerthen, war aber dabei ebenso wenig zu praktischen Erfolgen gelangt, wie Favre und Andere (Seite 474), welche analoge Wege eingeschlagen hatten.

---

[1]) E. Kopp, Monit. scientif. 1865, 961.

Die in Dieuze angestellten, in verschiedenster Weise abgeänderten Versuche führten schliesslich zu dem im Folgenden kurz skizzirten Verfahren, durch welches nicht nur die oben bezeichneten Uebelstände beseitigt, sondern auch werthvolle, in die Fabrikation eingeführte Producte (Schwefel und Mangansuperoxyd) mit Vortheil aus den Rückständen wiedergewonnen werden.

Wie bei dem Verfahren von Schaffner und Mond werden auch hier durch Oxydation der Sodarückstände zunächst lösliche Schwefelverbindungen erzeugt. Die Oxydation der Rückstände geschieht in Haufen, nur werden dieselben vorher, wie unten beschrieben, mit Schwefeleisen gemischt, welches, wie später näher angegeben werden soll, aus den neutralisirten Manganlaugen gefällt worden ist. Genaue Versuche haben festgestellt, dass der Zusatz von Schwefeleisen die Oxydation sehr wesentlich beschleunigt.

Die 6 bis 7 Tage lang der Einwirkung der Luft ausgesetzten gemischten Rückstände werden ausgelaugt, man erhält so eine vorwiegend Polysulfide enthaltende Flüssigkeit, welche in der Dieuzer Fabrik den Namen *eaux jaunes sulfurées* erhalten hat. Die einmal ausgelaugten Rückstände werden in gleicher Weise noch zwei Male oxydirt und mit Wasser behandelt, die zweite und dritte Oxydation erfordern nicht mehr als je drei Tage. Die bei dem Auslaugen der wiederholt oxydirten Rückstände resultirende Lösung enthält vornehmlich Sulfite und Hyposulfite des Calciums [Natriums], weshalb man für dieselbe den Namen *eaux jaunes oxydées* gewählt hat.

Die Auslaugung ist stets eine methodische, sie wird in zwei Systemen von je drei gemauerten, mit falschen Böden versehenen Bassins ausgeführt, welche durch Röhren in der Weise mit einander verbunden sind, dass das frische Wasser oder die von einer früheren Auslaugung herrührenden schwachen Lösungen zuerst mit den bereits fast vollständig erschöpften Rückständen in Berührung kommen, um schliesslich in einer Stärke von 14 bis 16° B. aus einem mit frischen Rückständen gefüllten Bassin auszutreten.

Da das Volum der Rückstände bereits durch die erste Behandlung mit Wasser bedeutend vermindert wird, so vereinigt man gewöhnlich zwei Portionen der zum zweiten oder dritten Male oxydirten Rückstände zu einer Auslaugung und construirt die drei Bassins des zweiten Systems für diesen Zweck von etwas grösseren Dimensionen.

Die vereinigten Flüssigkeiten der verschiedenen Auslaugungen lässt man in einem aus Steinplatten zusammengesetzten, an den Fugen mit Schwefel oder Asphalt gedichteten Bassin mit der sauren Manganlauge, welche zuvor durch 24stündige Ruhe in einem ähnlichen Bassin geklärt worden ist, zusammenfliessen. Es erfolgt hier die Zersetzung der Schwefellaugen auf Kosten der in der Manganlauge vorhandenen freien Salzsäure, sowie des darin befindlichen Eisenchlorids und unge

bundenen Chlors; die Schwefelabscheidung beginnt sofort und zwar ohne jede Schwefelwasserstoffentwickelung, wenn das Verhältniss der *eaux jaunes oxydées* und *sulfurées* ein richtiges war. Das richtige Verhältniss ist durch die Erfahrung oder eine vorherige Prüfung leicht festzustellen. Um jedoch den nachtheiligen Folgen einer eventuell eintretenden Schwefelwasserstoffentwickelung in jedem Falle vorzubeugen, lässt man die Schwefel- und Manganlaugen nicht sofort in dem Bassin, sondern zunächst in einem aus Bleiblech gefertigten kegelförmigen Apparate zusammentreten. Derselbe ist in etwa der Hälfte seiner Höhe mit zwei Oeffnungen versehen; durch diese treten zwei Röhren, welche bis auf einige Centimeter von der Basis des Kegels herabreichen. In einem etwas höheren Niveau sind zwei andere Oeffnungen angebracht, durch welche die Flüssigkeit in das Bassin abfliessen kann. Durch die beiden Röhren lässt man nun die Manganbrühe und Schwefellauge gleichzeitig und in solcher Menge eintreten, dass die Ausflussöffnungen fortwährend durch abfliessende Lösung verschlossen bleiben.

Die erste Reaction erfolgt auf diese Weise im Inneren des Kegels; etwa sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas sammelt sich im oberen Theile desselben an und wird von da durch ein an der Spitze einmündendes Rohr auf einen kleinen Herd geleitet, über welchem man ein Stück Holz fortwährend im Brennen erhält. Das Gas entzündet sich hier und die gebildete schweflige Säure wird durch ein Rohr, welches oberhalb der Flüssigkeit mündet, in einen bis zu zwei Drittel seiner Höhe mit *eaux jaunes sulfurées* gefüllten Bottich geführt, dessen Inhalt mittelst eines Schaufelrades in dauernder Bewegung erhalten wird.

Durch die schweflige Säure werden die Calciumpolysulfide der *eaux jaunes sulfurées* unter Schwefelabscheidung in Calciumhyposulfit verwandelt, welches man mit Natriumsulfat oder Natriumcarbonat zersetzt und zur Darstellung von Natriumhyposulfit benutzt.

Der auf dem falschen Boden des Schwefelfällbassins sich ansammelnde Schwefel wird, nachdem man die neutralisirte Manganbrühe abgezogen hat, gewaschen und getrocknet; der richtige Verlauf des Processes ist leicht an der Farbe des gebildeten Schwefelniederschlags zu erkennen, letzterer wird von mit gefälltem Schwefeleisen schwarz, sobald die Schwefellaugen vorwalten.

Die neutralen Manganbrühen werden in ausgegrabene grosse Bassins gepumpt, deren Böden mit Thon ausgestampft und deren Seitenwände aus an Brettern aufgeschichteten, an der Luft leicht erhärtenden Sodarückständen construirt sind. In diese Bassins werden nun nach und nach frische Sodarückstände, denen man etwas Kalk beimengt hat, eingetragen, bis alles in den Manganbrühen vorhandene Eisen ausgefällt worden ist. Die Beendigung dieses Processes lässt sich leicht durch eine einfache Probe erkennen. Man filtrirt zu diesem

Zwecke eine geringe Menge der in dem Bassin befindlichen Flüssigkeit und versetzt das Filtrat mit gelber Schwefellauge. Wird dabei noch ein schwarzer Niederschlag (Schwefeleisen) erhalten, so hat man mit dem Zusatz von frischen Rückständen fortzufahren, resultirt dagegen ein rein fleischfarbener Niederschlag (Schwefelmangan), so ist das Eisen vollständig aus den Manganbrühen entfernt. Sobald sich dann die Flüssigkeit einigermaassen geklärt hat, zieht man sie in ein anderes Bassin ab, in welchem sich die letzten Spuren des noch suspendirten Niederschlages rasch absetzen. Die in dem Bassin zurückbleibende Masse wird mit dem Reste der täglich producirten Sodarückstände innig vermischt und in der bereits beschriebenen Weise in Haufen der oxydirenden Einwirkung der Luft preisgegeben.

Die neutralen, von Eisen befreiten, vollständig geklärten Manganbrühen werden in einem besonderen Bassin mit gelber Schwefellauge (*eaux jaunes sulfurées*) versetzt, es entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher alles Mangan der Manganbrühen neben einer grösseren Menge freien Schwefels enthält. Man lässt die Fällung sich absetzen, bringt sie, nachdem die darüber stehende, nunmehr nur noch Chlorcalcium enthaltende Flüssigkeit abgezogen worden ist, auf Leinenfilter, wäscht mit Wasser aus und trocknet die zurückbleibende Masse auf erwärmten Steinplatten.

Schwefel auf der einen und ein Mangan und Schwefel enthaltender Niederschlag auf der anderen Seite sind die verwerthbaren Producte des P. W. Hofmann'schen combinirten Regenerationsverfahrens.

Der getrocknete Schwefel wird entweder in den Schwefelverbrennungsöfen direct zu schwefliger Säure verbrannt oder in Kesseln geschmolzen, in Formen gegossen und so in den Handel gebracht.

Der getrocknete Manganniederschlag besteht aus einem Gemenge von Mangansesquioxyd und freiem Schwefel. Um letzteren zu gute zu machen, röstet man das Gemenge ab und führt die dabei gebildete schweflige Säure auf die gewöhnliche Weise in das Kammersystem ein. Als Rückstand erhält man hierbei ein Gemenge von Manganoxydoxydul und Mangansulfat, etwa 40 bis 45 Procent von letzterem Salze enthaltend.

Dieser Rückstand lässt sich in folgender Weise verwerthen:

Man laugt daraus das Mangansulfat mit Wasser aus und erhält so eine Masse, welche aus reinem Manganoxydoxydul besteht und, da sie ganz frei von Eisen ist, mit Vortheil in der Glasfabrikation zum Entfärben der durch Eisen grün gefärbten Glasschmelzen angewendet wird. Aus der wässerigen Lösung lässt sich das Mangansulfat durch Eindampfen leicht in reinem Zustande gewinnen. Man vermischt dasselbe mit Natriumnitrat und erhitzt das Gemisch in dem Schwefelverbrennungsofen. Dabei bildet sich Glaubersalz und Mangannitrat, welches letztere sofort in höhere Oxyde des Mangans und Untersal-

petersäure zerfällt. Die Untersalpetersäure gelangt zusammen mit der in den Schwefelverbrennungsöfen erzeugten schwefligen Säure in die Bleikammern und vermittelt in bekannter Weise die Umwandlung dieser Säure in Schwefelsäure.

Laugt man die geglühte Masse mit Wasser aus, so geht Natriumsulfat in Lösung und unlösliche Manganoxyde, etwa 55 p. C. Mangansuperoxyd enthaltend, bleiben zurück. Dieselben werden an Stelle des natürlichen Braunsteins zur Fabrikation von Chlorkalk verwandt. Aus der erhaltenen Glaubersalzlösung stellt man entweder dieses Salz selbst durch Abdampfen dar oder man benutzt sie zur Zersetzung der, wie (S. 486) beschrieben, gewonnenen neutralen Chlorcalciumlösung. Man erhält dabei, namentlich wenn man umrührt, einen schönen feinfaserigen Gyps, welcher mit Vortheil in der Papierfabrikation an Stelle von Kaolin angewandt werden kann.

Die gerösteten Manganrückstände hat man auch wohl direct mit Natriumsalpeter gemischt und calcinirt. Richters[1]) hat über die Verhältnisse, unter denen hierbei möglichst gute Ausbeuten an höheren Oxyden des Mangans, so wie an verwerthbaren Oxyden des Stickstoffs erzielt werden, Versuche angestellt. Dieselben zeigten, dass, wenn man die Zersetzungstemperatur niedrig hält, zwar hochprocentige Manganoxyde, aber nur geringe Mengen von Stickoxyd, salpetriger Säure und Untersalpetersäure gewonnen werden und umgekehrt, und dass man mithin, sobald die Darstellung beider Classen von Verbindungen vereinigt werden soll, auf annähernd theoretische Ausbeuten verzichten müsse.

Die im Vorstehenden beschriebenen Verfahren, auch das von P. W. Hofmann, soweit dabei die Schwefelregeneration in Betracht kommt, beruhen zunächst auf demselben Principe, der Oxydation der Sodarückstände durch Luft und der Darstellung löslicher Polysulfide, Hyposulfite und Sulfite des Calciums [Natriums]; nur die Art und Weise der Oxydation und die Verarbeitung der bei dem Auslaugen der oxydirten Rückstände resultirendenLösungen weicht bei den verschiedenen Verfahren von einander ab. Dieselben verwandeln dagegen die Sodarückstände in gleicher Weise in eine unschädliche, wesentlich aus Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Calciumhydrat bestehende Masse, als zweites und letztes Nebenproduct wird bei allen eine neutrale Chlorcalciumlösung erhalten, welche nur dadurch nachtheilig wirken kann, dass sie die Härte des Brunnen- und Bachwassers in der Nachbarschaft erhöht. Der hygienisch nachtheilige Einfluss der Sodarückstände wird daher durch alle diese Verfahren in gleicher Weise beseitigt.

1) Richters, Dingl. pol. J. CXCII, 133.

Was die ökonomische Seite der in Bezug auf die Sodarückstände zu lösenden Aufgabe anbelangt, so verdient zunächst bemerkt zu werden, dass die stets gebildeten bedeutenden Mengen von Calciumchlorid einen wesentlichen Verlust an Salzsäure repräsentiren; alle Versuche, die letztere aus dem Calciumchlorid mit Vortheil wieder darzustellen, sind bis jetzt gescheitert.

Der in der Form von Gyps in die Rückstände von der Schwefelregeneration übergegangene Schwefel bedingt einen weiteren und noch fühlbareren Verlust, und es ist kaum Aussicht vorhanden, denselben zu paralisiren, da alle Bestrebungen[1]), z. B. von Schenks, v. Seckendorf, O. Kohsels, O. Siemens etc., den Schwefel selbst des reinen Gypses bei der Schwefelsäurefabrikation wieder zu verwerthen, bislang ohne den geringsten Erfolg geblieben sind.

Man hat versucht und, wie es scheint, mit einigem Erfolg, die Rückstände von der Schwefelregeneration zur Fabrikation von Cement zu benutzen. Man unterwirft sie zu diesem Zwecke einem einfachen Brennprocesse. Proben eines auf diese Weise dargestellten Productes sind von Herrn Mond, wie derselbe dem Verfasser brieflich mittheilt, in Wien ausgestellt worden. Dasselbe ist seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach dem sogenannten Scott's Cement sehr ähnlich, welcher von dem englischen General Scott zuerst durch Einwirkung von Schwefeldämpfen auf Kalk erhalten wurde und welcher, wie F. Schott[2]) gezeigt hat, auch durch Glühen eines Gemenges von Kalk und Gyps dargestellt werden kann.

Der aus den obigen Rückständen fabricirte Cement zeigt meist eine starke Auswitterung von Natriumsulfat, ein Umstand, welcher jedoch seine Anwendung zu Fundamenten etc. nicht verhindern kann.

Die mehr oder weniger vortheilhafte Anwendung des einen oder anderen Regenerationsverfahrens hängt wesentlich von der Natur der in Frage kommenden Sodarückstände und von der grösseren oder geringeren Kostbarkeit der Arbeitskräfte und des natürlichen Schwefels oder der Pyrite ab.

Schlammige Rückstände lassen sich, z. B. wie der Berichterstatter von den verschiedensten Seiten gehört hat, nicht sofort mit Vortheil nach dem Mond'schen Verfahren oxydiren, es bilden sich dabei freie Canäle, die Oxydation bleibt eine unvollkommene, die Oxydation in Haufen ist in diesem Falle vorzuziehen.

Das P. W. Hofmann'sche Verfahren erscheint im ersten Augenblicke sehr complicirt, so dass man glaubt, einen Laboratoriumsprocess und nicht einen Process der grossen Technik vor sich zu haben. Allein der Berichterstatter erfährt aus guter Quelle, dass die Ergebnisse des-

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1863, 208. [2]) F. Schott, Dingl. pol. J. CCII, 52 u. 355.

selben vollständig befriedigende sind und namentlich in ökonomischer Beziehung den Anforderungen, welche man an dieselben stellen muss, vollauf entsprechen. Andererseits hat der P. W. Hofmann'sche Process den Vortheil, die in den sauren Manganlaugen enthaltene, gewöhnlich verloren gehende freie Salzsäure gut zu verwerthen, wodurch eine wesentliche Ersparniss an letzterer Verbindung bewirkt wird. Es ist dies von um so grösserer Bedeutung, weil bei vielen Fabriken die Gesammtmenge der erzeugten Salzsäure mit Vortheil direct in den Handel gebracht wird, ein Umstand, welcher die Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen häufig verhindert hat.

Die Anwendung der sauren Manganlauge zu obigem Zwecke ist bereits von den Herren J. Townsend und J. Walker (Seite 475) empfohlen und auch von Herrn M. Schaffner[1]) für sein Verfahren in allen Fällen, wo die Salzsäure grossen Werth hat, adoptirt worden. Schaffner reducirt zunächst das in der Manganlauge enthaltene Eisenchlorid mittelst Schwefellauge zu Eisenchlorür und operirt mit der so präparirten Flüssigkeit im Uebrigen genau wie mit Salzsäure.

Der einsichtsvolle Fabrikant wird sich aus den verschiedenen Verfahren stets das für ihn Passende auswählen oder das eine oder andere dieser Verfahren nach den speciellen Verhältnissen seiner Fabrik umändern.

Die Mühe, welche bei dem Mond'schen Verfahren das sorgfältige Reinigen der Sodaauslaugekästen, nachdem darin Rückstände oxydirt worden sind, kostet, hat z. B. viele Fabrikanten veranlasst, separate Systeme von Kästen zum Auslaugen der Soda und zur weiteren Verarbeitung der Rückstände zu construiren u. s. f.

Die verschiedenen Verfahren sind zu sehr verschiedenen Zeiten in die Oeffentlichkeit gedrungen. Das englische Patent von Mond datirt vom 8. September 1863, das von Schaffner vom 23. September 1865, das von P. W. Hofmann vom 9. April 1866. Schaffner hat dagegen, wie dem Berichterstatter von verschiedenen Seiten mitgetheilt worden ist, schon 1862 Schwefel in grossem Maassstabe aus den Rückständen fabricirt.

Eine Discussion über die bei den verschiedenen Verfahren vor sich gehenden chemischen Reactionen, sowie ausführliche wissenschaftliche Abhandlungen der Erfinder sind erst in den Jahren 1867 bis 1868 erschienen, nachdem E. Kopp die in Dieuze erhaltenen Resultate rückhaltlos der Oeffentlichkeit übergeben hatte.

---

[1]) M. Schaffner, Wagn. Jahresber. 1868, 192.

Theorie der Schwefelregeneration.

Die Theorie der bei den verschiedenen Regenerationsverfahren eintretenden chemischen Reactionen ist im Grossen und Ganzen eine sehr einfache und im Allgemeinen bei den verschiedenen Verfahren bereits erwähnt.

Ueber den eigentlichen Verlauf des Oxydationsprocesses, sowie über die Natur, namentlich der in den Schwefellaugen vorkommenden Polysulfide wichen aber die Ansichten verschiedener Chemiker lange Zeit nicht unerheblich von einander ab.

Nach den Herren P. W. Hofmann und E. Kopp soll das in den Sodarückständen enthaltene einfach Schwefelcalcium durch den Sauerstoff der Luft zunächst in Aetzkalk und Calciumdisulfid übergeführt werden. Die erstere dieser Verbindungen würde durch die Kohlensäure der Atmosphäre in Calciumcarbonat umgewandelt, das Disulfid sofort zu Calciumhyposulfit oxydirt. Letzteres sollte durch die bei der Oxydation eintretende Temperaturerhöhung alsbald in Schwefel und Calciumsulfit gespalten und dieses durch weitere Oxydation in Gyps übergeführt werden. Der frei gewordene Schwefel sollte sich dann mit vorhandenem Calciumsulfid oder Calciumdisulfid zu höheren Calciumsulfiden (CaS_3 oder CaS_4) verbinden.

Bei dem Auslaugen der Rückstände würden danach vorwiegend Calciumhyposulfit neben geringen Mengen des nur schwierig löslichen Calciumsulfits, sowie Calciumtrisulfid und Calciumtetrasulfid von dem Wasser aufgenommen werden; Mond dagegen folgert aus seinen Versuchen, dass ausser Calciumhyposulfit wesentlich Calciumdisulfid und Calciumhydrosulfid in den Laugen anwesend seien.

Stahlschmidt[1]) weist nun in einer 1872 veröffentlichten Abhandlung darauf hin, dass in der Wirklichkeit die Dinge doch noch anders liegen und hebt besonders hervor, dass ausser Calcium- auch Natriumverbindungen in den Schwefellaugen in nicht zu übersehender Menge vorhanden sind. Er bezieht sich zunächst auf die Resultate einer von Schöne[2]) ausgeführten Untersuchung, wonach niedrige Sulfide des Calciums als CaS_4 und CaS_5 in Lösung nicht existiren können und zeigt darauf, dass eine schon von Schöne beobachtete Verbindung Calciumoxytetrasulfid, nach der Formel $4\,CaO, CaS_4 + 18\,H_2O$ zusammengesetzt, sich mit Leichtigkeit und in grösster Menge aus den durch Auslaugen der oxydirten Sodarückstände gewonnenen Lösungen durch Versetzen derselben mit Alkohol gewinnen lasse. Aus dieser Verbindung wird durch Salzsäure unter Schwefelausscheidung Wasser-

[1]) Stahlschmidt, Dingl. pol. J. CCV, 229. [2]) E. Schöne, Poggend. Ann. CXVII, 58. Journ. f. prakt. Chem. LXXXVII, 94.

stofftrisulfid entwickelt, welches zuerst von A. W. Hofmann[1]) näher untersucht wurde.

Ausser Calciumoxytetrasulfid enthalten die Schwefellaugen nach Stahlschmidt vorwiegend Calciumpentasulfid, sowie Sulfite und Hyposulfite des Calciums und Natriums, neben geringen Mengen von gelöstem Gyps und von Sulfhydraten der zuletzt genannten Metalle. Die Anwesenheit grösserer Mengen von schwerlöslichem Calciumsulfit in den Laugen, welche Stahlschmidt durch den Versuch (Ausfällen mit Alkohol) nachgewiesen hat, erklärt derselbe durch die Annahme, dass Calciumsulfit in den Laugen in chemischer Verbindung mit anderen Schwefelmetallen existirt; er weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass schon Kuhlmann[2]) eine Verbindung von der Formel $CaSO_3 + 2CaS + 6aq.$ in alten Haufen von Sodarückständen beobachtet hat.

Obschon das Mengenverhältniss der einzelnen Verbindungen zu einander bei verschiedenen Laugen ein verschiedenes ist, da schon die Zusammensetzung der Sodarückstände, aus welchen sie gewonnen werden, wie bereits Richters[3]) gezeigt hat, in verschiedenen Fabriken erheblich von einander abweicht, so sind es doch diese Verbindungen, welche man bei der Klarstellung der, während des Ausfällens von Schwefel aus der Lauge durch Salzsäure oder schweflige Säure, vor sich gehenden chemischen Reactionen besonders berücksichtigen muss. Nach Stahlschmidt verlaufen bei dem allmählichen und vorsichtigen Versetzen der Schwefellaugen mit Salzsäure folgende Processe nach einander: Salzsäure zersetzt zunächst die Polysulfide unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher letztere vorhandene Sulfite in Hyposulfite überführt. Fügt man jetzt neue Mengen von Salzsäure hinzu, so wird aus einem Theile des gelösten Hyposulfits unter Schwefelabscheidung schweflige Säure in Freiheit gesetzt, welche auf unzersetztes Hyposulfit einwirkt, dieses nach einer längst bekannten, von Plessy zuerst für die correspondirenden Alkalimetallverbindungen festgestellten Reaction, welche nach der Gleichung:

$$2R_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2R_2S_3O_6 + S$$

erfolgt, in Trithionat verwandelnd. Sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, so tritt freie schweflige Säure auf und gleichzeitig zerfällt das früher gebildete Trithionat, besonders wenn man erwärmt, in schweflige Säure und Gyps.

Schweflige Säure wirkt genau wie Salzsäure, nur wird dabei statt des Calciumchlorids Calciumsulfit erhalten; aus der letzteren Verbin-

[1]) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. 1868, 81. [2]) Stahlschmidt, Wagn. Jahresber. 1872, 231. [3]) Richters, Wagn. Jahresber. 1868, 197; Dingl. pol. J. CXCII, 60.

dung und dem in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff wird Calciumhyposulfit gebildet. Sobald schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden ist, kann Trithionat entstehen, welches bei dem späteren Hinzufügen von Salzsäure, wie schon erwähnt, in Gyps und schweflige Säure zerfallen wird.

Da die angedeuteten Processe nie scharf nach einander verlaufen, so ist klar, dass, wenn man ein Gemisch von Hyposulfiten und Polysulfiden plötzlich mit einer grösseren Menge Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit zugleich stark rührt, auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff neben einander auftreten und sich eventuell unter Bildung einer geringen Menge von Pentathionsäure zu Wasser und freiem Schwefel zersetzen können. Die Pentathionsäure wird bei dem Erhitzen und bei Gegenwart freier Salzsäure ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfallen, d. h. zur Bildung weiterer Mengen von Gyps Veranlassung geben.

Die angedeuteten Zersetzungen verdienen die grösste Beachtung; sie zeigen, dass die Ausfällung des Schwefels nach Mond, Guckelberger und Hofmann am besten und vollständigsten erfolgt, wenn freie schweflige Säure in der bereits mit Salzsäure versetzten Lauge genau in solcher Menge vorhanden ist, dass in der hinzugefügten frischen Lauge alle Sulfo- und Sulfhydratverbindungen in Hyposulfite übergeführt werden. Diese Hyposulfite sollten bei einer vollkommenen Leitung des Processes durch eine neue Quantität Salzsäure gerade auf in freie schweflige Säure und Schwefel zersetzt werden, welche erstere wiederum ausschliesslich zur Umwandlung von Sulfiden und Sulfhydraten in Hyposulfite dienen müsste u. s. f.

Da die Flüssigkeit, welche man fortlässt, neutral sein muss, so wird mit derselben stets eine geringe Menge Schwefel in der Form von gelöstem Calciumhyposulfit verloren gehen.

Die soeben ausgesprochenen Ansichten werden auch durch die Erfahrungen der Praktiker gestützt. Dieselben lassen stets einen Theil der zersetzten Flüssigkeit im Bottich zurück, fügen neue Mengen von Salzsäure und danach von den Schwefellaugen hinzu und vermeiden so jede Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure.

Bei Schaffner's Process kann unter Umständen freie schweflige Säure auf vorhandene Hyposulfite einwirken und diese in Trithionate verwandeln, welche bei dem späteren Zusatz von Salzsäure und dem schliesslichen Erhitzen Gyps liefern werden.

Schaffner bestreitet zwar, dass das dem gefällten Schwefel beigemengte Calciumsulfat dieser Quelle entstammt, er glaubt vielmehr, dass es von der der Salzsäure beigemengten Schwefelsäure herrührt. Stahlschmidt's Versuche deuten jedoch entschieden auf die erste Entstehungsweise hin und lassen kaum einen Zweifel darüber,

dass es gelingen wird, bei erneueten Versuchen Trithionsäure und Pentathionsäure in den mit Salzsäure in bestimmten Verhältnissen versetzten Schwefellaugen nachzuweisen.

Natriumhyposulfit.

Dieses Salz, welches jetzt im grössten Maassstabe für die Zwecke der Photographie, als Antichlor, in Verbindung mit Eisen, Thon und Chrom als Beize, ja sogar zum Extrahiren [1]) von Silbererzen angewandt wird, stellt man jetzt fast ausschliesslich aus den bei dem Auslaugen der oxydirten Sodarückstände resultirenden, Calciumhyposulfit enthaltenden Lösungen dar. Der Process selbst ist ein sehr einfacher:

Schaffner [2]) versetzt erwärmte hyposulfitreiche Schwefellaugen direct mit Glaubersalz, nachdem er zuvor die nöthige Menge des letzteren durch Titriren des in den Laugen enthaltenen Kalkes mittelst Natriumcarbonatlösung bestimmt hat.

Die Flüssigkeit wird von dem gebildeten Gypsniederschlage durch Decantiren getrennt und zur Krystallisation eingedampft.

Kopp [3]) benutzt zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natrium dieselben Schwefellaugen. Er lässt sie, damit die darin enthaltenen Polysulfide zersetzt werden, längere Zeit mit Luft in Berührung oder führt die Polysulfide durch schweflige Säure in Hyposulfite über und verfährt im Uebrigen genau wie Schaffner.

Bei Abfassung dieses Berichts sind dem Verfasser von den Herren M. Schaffner, R. Hasenclever, D. Guckelberger, P. W. Hofmann und L. Mond höchst werthvolle Mittheilungen gemacht worden, wofür er denselben zum Danke verpflichtet ist.

Die in Bezug auf die Regenerationsverfahren von M. Schaffner, L. Mond und P. W. Hofmann erschienene Literatur ist so zahlreich, dass es unzweckmässig erschien, sie vollständig bei der Beschreibung der einzelnen Verfahren anzuführen, dieselbe soll deshalb im Folgenden besonders zusammengestellt werden.

Verfahren von M. Schaffner.

M. Pelouze, Monit. scientif 1865, 962. — Schaffner, Berg- u. hüttenm. Zeitung 1867, 344. — Kunheim's Bericht über die Pariser Weltausstellung im Jahre 1867, 326. — Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868, 326. — Schweiz. pol. Zeitschr. 1868, 336. — Pol. Notizbl. 1868, 273. — M. Schaffner, Wagn. Jahresber. 1868, 185. — Ibid. 1869, 190. — Scheurer-Kestner, Bull. soc. ind. Mulhouse. Février 1868, 116.

---

[1]) M. Patera, Wagn. Jahresber. 1860, 87. [2]) Max Schaffner, Wagn. Jahresber. 1869, 193. [3]) E. Kopp, Monit. scientif 1866, 656.

Verfahren von L. Mond.

Mond, Chem. News 1867, Nro. 385, 183, Nro. 398, 27 u. Nro. 399, 41. Mène, Monit. scientif. 1867, 403. — Mond, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 457, ibid. CLXXXV, 382 u. 391. — Deutsche Industriezeit. 1867, 246. — Mond, Chem. News 1868, Nro. 461, 157. — Chem. Centralbl. 1868, 1064. — Pol. Centralbl. 1867, 1475. — Wagn. Jahresber. 1868, 177. — Dingl. pol. J. CXCI, 373. — Wagn. Jahresber. 1871, 276. — Theophil Engelbach, Dingl. pol. J. CCIII, 473 u. 479. — Mond, On the recovery of sulphur from alkaliwaste, read before the Newcastle chèm. soc. May 1869. — Scheurer-Kestner, Bull. soc. ind. Mulhouse 1868, 116.

Verfahren von P. W. Hofmann.

E. Kopp, Wagn. Jahresber. 1865, 240. — Bull. soc. chim. 1865, 335 und 440. — Monit. scientif. 1865, 961. — Chem. News 1866, Nro. 320, 27, Nro. 321, 40. — Monit. scientif. 1866, 641. — Ann. phys. chim. Janvier 1866. — Mène, Monit. scientif. 1867, 402. — J. L. Bell, Chem. News 1867, Nro. 408, 163. — Rosenstiehl, Bull. soc. ind. Mulhouse, Nov. et Dec. 1867. — A. Oppenheim, Ber. chem. Ges. 1869, 242. — Ch. de Cuyper, Dingl. pol. J. CXCI, 304. — P. Bolley, Schweiz. pol. Zeitschr. 1868, 182. — E. Kopp, Monit. scientif. 1868, 241. — Bull. soc. chim. 1868, 339. — Pol. Centralbl. 1869, 556. — M. E. Lefébure, Denaturation des résidus des fabriques de soude, Nancy 1869. — Scheurer-Kestner, Bull. soc. ind. Mulhouse 1868, 116. — Bull. soc. chim. 1868, 419. — M. Zängerle, Bayer. Industr.- u. Gewerbebl. 1869, 176.

Ueber die Condensation der sauren Dämpfe der Sodafabriken.

Von Dr. **Angus Smith**,
Government Inspector of Alkali Works in Grossbritannien.

Aus dem Englischen von Dr. **Ferd. Tiemann**.

Jeder Chemiker weiss, wie gross die Schwierigkeiten sind, welche sich der guten Ventilation eines chemischen Laboratoriums entgegenstellen, und dass das angestrebte Ziel bisher auf keinem der eingeschlagenen Wege vollständig erreicht worden ist. Fast jeder chemische Versuch ist mehr oder weniger mit einer Gasentwickelung verbunden, und die ziemlich allgemein verbreitete Meinung, der Chemiker lebe inmitten einer Atmosphäre höchst ungesunder Dämpfe, ist nicht ganz unbegründet. Um diesem Uebelstande zu begegnen, hat man Ventilatoren und Zugvorrichtungen der mannichfaltigsten Construction erdacht; aber dieselben wirken niemals der Art, dass sie den zu verschiedenen Zeiten sehr verschiedenen Ansprüchen genügen könnten. Die chemischen Laboratorien unserer Schulen und Universitäten findet man daher nur zu häufig mit weissen Nebeln angefüllt, welche entweder von Salzsäuredämpfen, oder von der Verbindung dieser letzteren mit Ammoniak, also von Salmiak, herrühren. Das letztere Salz bedeckt in der Regel als dünne weisse Schicht die Fensterscheiben oder hat sich als feiner Krystallanflug an den Wänden abgesetzt. Aber auch andere Gase werden entwickelt, wie Stickstoff- oder Schwefelverbindungen, und es kann sich sogar ereignen, dass die verhältnissmässig geringe Menge von Gasen, welche von den Arbeitstischen des Professors oder der Studenten aus entweichen, bis in die benachbarten Häuser eindringt und von den Bewohnern derselben wahrgenommen werden.

Wenn dies schon bei Operationen, welche im Kleinen für wissenschaftliche Zwecke vorgenommen werden, der Fall ist, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die in den Werkstätten der Industrie nach einem millionen Male grösseren Maassstabe ausgeführten Arbeiten auf alle, die in der Nachbarschaft wohnen, eine belästigende und selbst die Gesundheit beeinträchtigende Wirkung ausüben können.

In unseren grossen Städten haben wir längst die unliebsame Erfahrung gemacht, dass der Einfluss einer verunreinigten Atmosphäre auf das Wachsthum der Bäume sich schon lange erkennen lässt, ehe noch eine Verringerung des durchschnittlichen Lebensalters der in dieser Atmosphäre lebenden Bevölkerung wahrnehmbar geworden ist. So findet man z. B. in London, einer Stadt, deren Bevölkerung im Verhältniss zu derjenigen kleinerer Städte, eine im Ganzen bemerkenswerth gesunde ist, in welcher besonders die besser gestellten Classen der Gesellschaft im Vergleich mit den Bewohnern von Landstädten und Dörfern einen auffallend guten Gesundheitszustand zeigen, dass eine grosse Anzahl von Bäumen anfängt mehr und mehr unter den Bedingungen, welche von der fortschreitenden Civilisation unzertrennlich sind, dahinzuwelken. Hier ist es der Steinkohlenrauch, welcher nach allen Beobachtungen einen ganz besonders schädlichen Einfluss auf die Vegetation ausübt. Nun ist dieser Steinkohlenrauch in London, zumal im Westen der Stadt doch nur in äusserst geringer Menge vorhanden, so dass namentlich die Umwohner der Squares und freieren Plätze nicht im Entferntesten davon belästigt werden. Wenn nun gleichwohl an einem solchen Orte die Bäume leiden, so kann es nicht auffallen, dass die Pflanzen, welche dem Qualm massenhaft verbrannter Steinkohle ausgesetzt sind, wie ihn Coke- und Eisenwerke und andere Fabriken entwickeln, in kurzer Zeit ihr frisches Grün verlieren und schliesslich völlig absterben. Keiner, der gewerbthätige Districte Englands besucht hat, kann sich der Ansicht verschliessen, dass die bezeichneten Uebelstände sich an vielen Orten in empfindlicher Weise geltend machen, und dass man darauf vorbereitet sein muss, denselben in noch erhöhetem Maasse zu begegnen, wenn sich die Zahl der Fabriken in einem gegebenen District noch weiter vermehrt.

Aber hiermit sind die Belästigungen, welche der Bevölkerung einer industriereichen Gegend auferlegt sind, keineswegs erschöpft. Neben dem Qualm der Steinkohlen, welche mit seltenen, wenn überhaupt einer Ausnahme stets erhebliche Mengen Schwefel enthalten, macht sich vor Allem der nachtheilige Einfluss saurer Dämpfe bemerklich, welche einer ganz anderen Quelle entstammen, nämlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz behufs seiner Umwandlung in Glaubersalz und schliesslich in Natriumcarbonat. Diese Dämpfe diffundiren weniger leicht als die aus dem Schwefel entsandene schweflige Säure in die höheren Luftschichten, sondern haben im Gegentheil eine Neigung, sich zu Boden zu senken und in feuchter Luft saure Lösungen zu bilden. Wir haben im Vorstehenden einige der Bedingungen angedeutet, durch deren Zusammenwirken die Atmosphäre ganzer Länderstrecken in einen Zustand versetzt werden kann, welcher sich mit der Atmosphäre eines schlecht ventilirten Laboratoriums vergleichen lässt.

Eine derartige Verunreinigung der Luft wird in Grossbritannien leider an vielen Orten wahrgenommen, so an den Ufern des Tyne unterhalb Newcastle, in Widnes und St. Helens, welche letzteren Orte ganz besonders von den Salzsäuredämpfen der Sodafabriken zu leiden haben. In Durham und Lanarkshire tritt der schädliche Einfluss der Cokeöfen und Eisenwerke in unzweifelhafter Weise zu Tage. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich auch in Deutschland, Frankreich und Belgien, obgleich es in diesen Ländern weniger ausgedehnte Districte sind als in England, welche von diesen Uebeln heimgesucht werden.

Verunreinigung der Atmosphäre durch Steinkohlenrauch. Die chemische Analyse der Luft in einer Stadt wie London lässt uns erkennen, bis zu welchem Grade die Atmosphäre durch die für häusliche Zwecke verbrannte Steinkohle beeinträchtigt wird. Man hat auf diesem Wege gefunden, dass eine Million cbm der Londoner Luft 1670 g Schwefelsäure enthalten. Die ursprünglich in die Atmosphäre diffundirte schweflige Säure wird dort rasch zu Schwefelsäure oxydirt und ist stets als solche bestimmt worden.

Wenn Steinkohle auch für die Zwecke der Industrie der Baumwollspinnerei z. B. verbrannt wird, so steigt der Gehalt an schwefliger Säure sofort. Für diesen Fall kann Manchester als Beispiel gelten, wo in einer Million cbm Luft durchschnittlich 2518 g Schwefelsäure gefunden wurden.

Da wo Steinkohle überhaupt nicht, oder unter besonders günstigen Verhältnissen, gebrannt wird, sind in einer Million cbm Luft 474 g Schwefelsäure enthalten. Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass ein wesentlicher Theil der Verunreinigung der Atmosphäre auf Rechnung der verbrannten Steinkohle zu setzen ist. Aber selbst in Districten des Inneren, in welchen sich keine Fabriken befinden, enthält die Atmosphäre erhebliche Mengen von Schwefelsäure. Diese ist wahrscheinlich ein Oxydationsproduct des bei der Fäulniss schwefelhaltiger, organischer Substanzen sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs.

Untersucht man dagegen die Luft von Orten, wo Schwefelsäure in grösserem Maassstabe fabricirt wird, so findet man, dass die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Schwefelsäure zu Zeiten eine sehr beträchtliche ist, so dass sie sich selbst in kleinen Städten bis zu 2668 g in einer Million cbm Luft erheben kann.

Die Erfahrung lehrt, dass säurehaltige Luft auf schwächliche Personen einen unzweifelhaft nachtheiligen Einfluss ausübt, und der Verfasser glaubt, dass man auf die eigenthümliche die Geistesthätigkeit herabstimmende Wirkung derselben bisher nicht genug Gewicht gelegt hat. Was ihren Einfluss auf die Vegetation anbetrifft, so ist es noch unentschieden, ob derselbe durch die in die Luft diffundirte oder — und letzteres erscheint wahrscheinlicher — durch die in den feuchten Niederschlägen, Regen und Thau, enthaltene und naturgemäss concen-

trirtere Säure ausgeübt wird. Bei trockner Luft sind die Wirkungen der darin enthaltenen Säure kaum bemerklich; wenn dichte saure Dampfwolken entweichen, ist die Diffusion gleich Null, alle Säure und besonders schweflige Säure (letztere in Schwefelsäure umgewandelt) sinkt in kurzer Zeit zu Boden.

Bei trocknem Wetter absorbiren Pflanzen in der Nähe von chemischen Fabriken so gut wie nichts von den durch letztere der Atmosphäre zugeführten schädlichen Bestandtheilen, ihre Blätter sind nicht feucht genug, um viel Säure aufnehmen zu können, und nur die geringen Mengen der durch die Poren eingesaugten sauren Gase können nachtheilig wirken. Man hat zwar behauptet, dass Kohlensäure auf demselben Wege wirkt; man bedenke aber, dass die in der Luft vorhandene Menge dieser Säure eine ungleich bedeutendere ist; denn die Atmosphäre enthält 0·04 Volumprocente oder 0·06 Gewichtsprocente oder in einer Million cbm Luft 774 144 g Kohlensäure.

Enthält der Regen, wie dies in Manchester der Fall ist, in einer Million Theilen, 10 Thle. Säure, so hört die Vegetation überhaupt auf.

Saure Dämpfe der Sodafabriken. Ausser schwefliger Säure und Schwefelsäure tritt bei der Verbrennung der Steinkohle auch Salzsäure auf, welche aber durch gleichzeitig gebildetes Ammoniak gebunden wird, d. h. als Salmiak in die Atmosphäre gelangt. Freie Salzsäure dagegen entwickelt sich in colossalen Quantitäten bei der Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure für die Zwecke der Sodafabrikation und wenn dieses Gas in die Atmosphäre gelangt, so kann dadurch die Vegetation ganzer Districte geschädigt werden. Während langer Zeit hat man das salzsaure Gas ungehindert aus den Fabrikschornsteinen entweichen lassen, welchen man nur eine stets zunehmende Höhe gab, um das Gas in grösseren Luftschichten zu vertheilen. So betrug die Höhe des in der Muspratt'schen Fabrik zu Newton, Lancashire, erbauten Schornsteins 300 Fuss, während der Schornstein in der Fabrik von Tennant in Glasgow sogar eine Höhe von 415 Fuss erreichte und zudem noch auf einer Anhöhe stand.

Diese Einrichtungen haben sich nicht bewährt; grössere Massen Salzsäure vertheilen sich schlecht und diffundiren bei feuchtem Wetter wohl überhaupt nicht; so kam es, dass die Salzsäure in Strömen von den Schornsteinen niederfloss, aber in Strömen, welche, da kein Ufer sie eindämmte, sich schnell ausbreiteten, um in kürzester Frist das vegetabilische Leben, welches mit ihnen in Berührung kam, vollständig zu vernichten. Oder aber der Regen fiel durch den Gasstrom, welcher in seiner ganzen oft mehrere Meilen betragenden Länge als wässerige Salzsäure niedergeschlagen wurde, die Vegetation nicht minder vollständig zerstörend.

Um diesem Uebelstande zu begegnen, sind die verschiedensten Versuche gemacht worden; so bemühte sich James Young, die sauren

Gase auf unterirdischem Wege abzuleiten, ein Versuch, welchen schon früher Vivian zur Ableitung der schwefligen Säure in den Kupferwerken von Swansey erfolglos ausgeführt hatte. Allein auch für die Abführung der Salzsäure ist dieses Verfahren nicht geeignet. Es ist nicht leicht, einen horizontalen Gasstrom auf seine ganze Länge feucht zu erhalten. Das Wasser fällt schnell durch das Gas hindurch und hat daher nicht Zeit, die gewünschte Wirkung auszuüben.

Die Herren Hill in Liverpool und Lutwyche construirten flache unterirdische Bassins von grosser Ausdehnung, um die Säure durch Oberflächenwirkung zu absorbiren; die Berührung ist aber eine ungenügende, wenn die Ausdehnung der Oberfläche keine ausserordentlich grosse ist und dann kommt natürlich der hohe Preis des Bodens mit ins Spiel. Ausser der Fabrik von Hill, in welcher diese Methode noch theilweise angewandt wird, giebt es in England nur noch eine einzige andere Fabrik, welche sich dieses Verfahrens bedient.

Im Jahre 1836 erbaute Gossage zur Absorption der Salzsäure Thürme, welche den gewünschten Zweck besser als alle anderen Vorrichtungen erfüllten und daher auch nach Verlauf von etwa 10 Jahren bereits in allgemeine Aufnahme gekommen waren. Gegenwärtig würde ohne diese Thürme die Fabrikation der Soda im grossen Maassstabe einfach unerträglich sein [1]).

Die Gossage'schen Absorptionsthürme werden gewöhnlich aus natürlichem Stein, bisweilen auch aus Ziegelstein aufgeführt. Man giebt im Allgemeinen einem guten Sandstein, wie derselbe in Yorkshire und dem Forrest of Dean vorkommt, den Vorzug. Die Grösse der Sandsteinplatten beträgt in der Regel 5 Fuss im Quadrat, bei 6 Zoll Dicke. Die Platten werden hochkantig aufgestellt und an den Berührungsflächen mit einer Mischung aus Thon und Theer oder Schwefel und Theer verkittet. Das Ganze wird durch eiserne Reifen zusammengehalten. Die Höhe des Condensationsraumes schwankt zwischen weit aus einander liegenden Grenzen, 20 und 80 Fuss. Die wirkliche Höhe der Thürme ist indessen eine beträchtlichere, insofern zu der ebengenannten die Stärke des Fundaments und die Höhe der oben aufgestellten Cisterne hinzukommt. Das Fundament muss sehr solide gelegt sein und das Gewicht des Oberbaues tragen, ohne dass die geringste Senkung stattfindet. Das Innere der Thürme wird mit Coke oder Ziegelstücken angefüllt, über welche man aus der oben aufgestellten Cisterne Wasser fliessen lässt. Die Zersetzung des Rohsalzes geschieht in einer starkwandigen eisernen Pfanne, welche von unten geheizt wird. Dieselbe ist mit einem Gewölbe überdeckt, und in diesem befindet sich das Ableitungsrohr, welches die bei der Einwirkung der Schwefeläure entwickelte gasförmige Salzsäure in den unteren Theil des Condensationsthurmes leitet.

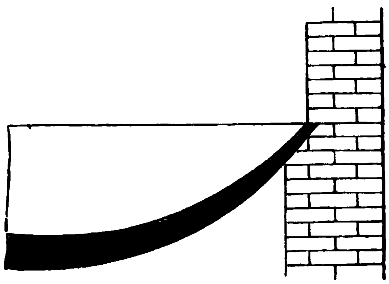
---

[1]) Vergl. auch den Aufsatz über Chlor S. 107 dieses Berichts.

Schon gleich bei dieser ersten Operation verursacht die Bewältigung der erzeugten sauren Gase Schwierigkeiten, welche namentlich durch die Mangelhaftigkeit der Verbindung von Pfanne und Mauerwerk bedingt werden. Durch das abwechselnde Erhitzen und Erkalten der Pfanne löst sich dieselbe leicht von dem Mauerwerk ab und es entstehen dann offene Canäle zwischen Stein und Eisen, durch welche Salzsäuredämpfe in die Verbrennungsgase der Feuerung gelangen. Häufig kocht auch, wenn frische Schwefelsäure eingegossen wird, der Inhalt der Pfanne über, gelangt in die Feuerung und giebt so Veranlassung zu einem massenhaften Entweichen saurer Dämpfe.

Wenn die Pfannen, wie das nur zu häufig der Fall ist, vollständig von dem Mauerwerk umgeben sind (s. Fig. 1), so bleiben solche schadhafte Stellen unbemerkt und die Uebelstände dauern fort, ohne dass man ihnen rechtzeitig begegnen kann. Alle diese Schwierigkeiten können leicht vermieden werden, wenn man die Pfanne so einmauert, dass ihre Aussenwände — die Stelle natürlich ausgenommen, an welcher das gebildete Sulfat in den Flammofen geschoben wird — überall sichtbar sind, so dass jede Undichtigkeit alsbald wahrgenommen wird.

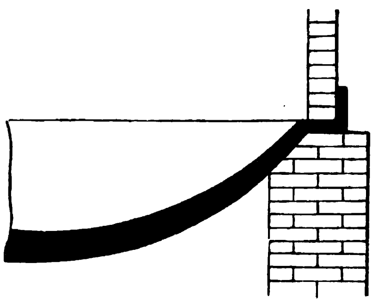
Fig. 1.



Unter mehrfachen Constructionsformen, welche man vorgeschlagen hat, sind die in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellten wohl diejenigen, welche am meisten dem Zweck entsprechen.

Seltsam genug, dass Viele den grossen Werth dieser einfachen Construction noch immer nicht einsehen wollen.

Fig. 2.

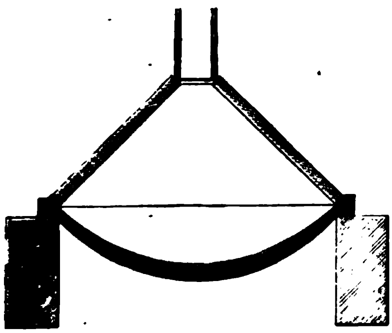


Gewöhnlich leitet man die Salzsäure, welche durch das in der Mitte des Gewölbes befindliche Ableitungsrohr austritt, mit Hilfe von Thonröhren direct in den unteren Theil des Cokethurmes, zuweilen lässt man sie jedoch auch verschiedene mit Wasser theilweise gefüllte Steinreser-

voirs passiren, in welchen ein Theil verdichtet, der Rest aber abgekühlt und dadurch in einen für die Condensation im Thurme geeigneteren Zustand gebracht wird.

Die aus der Zersetzungspfanne austretenden sauren Dämpfe sind zwar sehr reich an Salzsäure, aber nicht sehr heiss, so dass die Verdichtung derselben im Allgemeinen keine besondere Schwierigkeit bietet. In den am Tyne gelegenen Fabriken befindet sich oben am Coketburme eine Oeffnung, durch welche die nicht verdichteten und nicht verdichtbaren Antheile der entwickelten Gase direct in die Luft entweichen. Meistentheils enthält die an dieser Stelle austretende Luft keine oder doch nur sehr wenig Salzsäure. Der Gehalt an letzterer lässt sich nicht nach der Menge des entweichenden Dampfes beurtheilen, denn zuweilen beobachtet man starke Nebel und doch entweicht entweder keine oder doch nur wenig Salzsäure; umgekehrt aber beobachtet man niemals eine starke Salzsäureentwickelung, ohne dass gleichzeitig Dampf sichtbar wäre.

Fig. 3.



Was die Construction der Condensationsthürme anbetrifft, so sind dabei wesentliche, in den letzten Jahren getroffene Verbesserungen nicht zu verzeichnen. Es sollen an dieser Stelle nur einige Vorrichtungen erwähnt werden, durch welche eine zweckmässige Vertheilung des zur Condensation zu verwendenden Wassers ermöglicht wird. Zuweilen bringt man zu diesem Ende oben auf dem Thurme ein überhängendes Gefäss, eine sogenannte „*tumbling box*" an, welches vom Mittelpunkte aus nach der einen Seite hin in der Weise unterstützt ist, dass es leer in horizontaler Lage beharrt, gefüllt aber sich neigt und das Wasser ausgiesst, um alsdann in seine ursprüngliche Lage zurückzukehren. Das Wasser ergiesst sich in ein Gefäss mit feinem Siebboden, durch welchen es gleichmässig in dem Innern des Condensationsthurmes verbreitet wird.

Einige Fabrikanten geben einem constanten Wasserstrome den Vorzug, welcher durch eine besondere Siebvorrichtung gleichmässig vertheilt wird. In anderen Fällen wieder condensirt man nur zeitweise und hat dann einen Drahtzug angebracht, mit Hilfe dessen der Arbeiter das Wasserreservoir zu jeder beliebigen Zeit entleeren kann.

Die aus dem Thurme austretenden Gase werden, mit Ausnahme im Newcastler Districte, wo sie direct in die Luft entweichen, durch ein System von Thonröhren gewöhnlich zuerst abwärts und von da ohne Verzug in den Fabrikschornstein geleitet. Der Zug des Schornsteins unterstützt in diesem Falle den des Cokethurmes wesentlich, in Newcastle, wo man, wie schon bemerkt, hiervon Abstand nimmt, hat man deshalb den Condensationsthürmen eine etwas grössere Höhe gegeben und auch auf diese Weise den gewünschten Zweck erreicht.

Häufig wendet man ein System von zwei Cokethürmen an und lässt alsdann wohl das Gas in dem zweiten Thurme in gleicher Richtung mit dem niederfallenden Wasser seinen Weg von oben nach unten nehmen; die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dass in diesem Falle keine so vollständige Condensation erfolgt, als wenn das Gas dem niedersickernden Wasser entgegenströmt.

Wenn man das Salz, soweit dies mit der nöthigen Zeitersparniss verträglich ist, in der Pfanne zersetzt hat, so wird die Masse in einen Ofen geschoben, in dem man sie weiter erhitzt, um die darin noch enthaltene, oft bis zu 30 p. C. der Gesammtmenge betragende Salzsäure auszutreiben. Diese Operation führt man entweder in geschlossenen aus Backsteinen gemauerten, von aussen erhitzten Oefen oder aber in offenen Flammöfen aus. Im ersteren Falle kommt die Flamme nie direct mit dem Salzkuchen in Berührung, die Hitze ist geringer und die Ausführung einer Operation erfordert längere Zeit als im offenen Ofen.

Zuweilen lässt man die in der Zersetzungspfanne und dem Glühofen entwickelten Gase sich mischen, ehe sie in den Condensationsthurm eintreten, in anderen Fällen leitet man sie gesondert in verschiedene Cokethürme. Der geschlossene Ofen liefert in der Regel eine reinere Säure; dieselbe ist frei von Bestandtheilen des Rauches und der Asche, doch lassen sich bei sorgfältiger Handhabung auch mit dem offenen Ofen gute Resultate erzielen.

Die Höhe der Thürme ist, wie schon bemerkt, verschieden. Ein Thurm von 50 Fuss Höhe bei 5 Quadratfuss Grundfläche genügt für die Verarbeitung von 50 Ctr. Salz in 24 Stunden, wenn der Zufluss des Wassers gut regulirt wird. Man erhält in diesem Fall ziemlich starke Säure mit wenig oder gar keinem Verlust, wenn alle Apparate in guter Ordnung sind und jeder Ofen und jede Zersetzungspfanne einen eigenen Condensationsthurm hat. Wendet man für beide nur einen Thurm an, so muss man schon sehr sorgfältig und langsam arbeiten. Diese Einrichtung lässt sich nicht als eine ökonomische bezeichnen, da sie stets Zeit- und nachher auch Geldverlust mit sich bringt. Werden der Ofen und die Zersetzungspfanne stark in Anspruch genommen, so bedarf es einer grösseren Condensationsoberfläche, sowohl in den Thürmen wie auch in den Cisternen.

Nach den vorliegenden Erfahrungen scheint es vortheilhaft, die in den entwickelten Gasen enthaltene Salzäure in den eigentlichen Säurethürmen und Cisternen nicht vollständig zu condensiren, sondern die aus denselben austretenden Gase schliesslich durch einen besonderen Waschthurm (*Flushing tower*) streichen zu lassen, um ihnen die letzten Spuren von Säure zu entziehen. Die aus diesem Thurme abfliessende Flüssigkeit ist eine ausserordentlich verdünnte Lösung von Salzsäure, welche man entweder fortlaufen lässt oder als Condensationswasser für die ersten Cokethürme und Cisternen benutzt.

Bei Anwendung geschlossener Zersetzungsöfen muss das obere Gewölbe mit besonderer Vorsicht construirt werden, um es dicht zu halten; letzteren Zweck erreicht man, indem man die Aussenseite des Gewölbes mit einem Gemisch aus Thon und Kochsalz bedeckt, welches durch die Hitze der Feuerung zum Schmelzen gebracht wird. Trotz dieser Vorsichtsmaassregel kommen Brüche und Risse nicht selten vor, und häufige Reparaturen sind daher in diesem Falle nicht zu umgehen.

Da aber kleine Risse meist unbemerkt bleiben, so sind die die geschlossenen Oefen umspülenden Verbrennungsgase zuweilen ebenfalls mit Säuredämpfen beladen, welche mit ersteren in die Luft entweichen. Diese Uebelstände, welche bei den Flammöfen nicht eintreten können, lassen sich vermeiden, indem man die Feuergase der geschlossenen Oefen gleichfalls in einem Thurme wäscht; man muss dabei nur Sorge tragen, dass ein solcher Thurm nicht zu stark mit Ziegelstücken etc. versetzt wird und noch genügenden Zug behält. Das Aggregat der lichten Zwischenräume zwischen den Ziegelstücken (*the palking*) muss zum Wenigsten dem Querschnitte des Rohrs gleich sein, welches die Gase in den Thurm führt. Ein Thurm von 20 Fuss Höhe bei 8 Quadratfuss Grundfläche genügte in einem mir bekannten Falle vollständig für nicht weniger als drei Oefen.

Bei Anwendung eines Flammofens kommt die Feuerung direct mit dem Salzkuchen in Berührung und bewirkt durch schnelleres Erhitzen eine beschleunigte Zersetzung; zugleich aber muss das Gesammtvolum der Feuergase gemeinschaftlich mit den erzeugten Säuredämpfen die Condensationsthürme passiren. In diesem Falle ist es nöthig, das sehr heisse Gasgemenge bedeutend abzukühlen, ehe man zur Condensation der Säure schreiten kann. Man verlängert aus diesem Grunde in einem solchen Falle den Abzugscanal für die Gase bedeutend und construirt den dem Ofen zunächst gelegenen Theil desselben aus Mauerwerk oder Gusseisen. Letzteres wird von den heissen mit Salzsäuredämpfen beladenen Gasen nicht besonders angegriffen und es ist mir ein Fall bekannt, in welchem man eiserne Röhren auf eine Länge von 80 Fuss mit Erfolg angewendet hat. Backsteine gebraucht man, wenn Canäle angewendet werden, welche mehrere Male auf- und absteigen und denen man alsdann, je nach Bedürfniss, eine verschiedene Länge giebt. Nach-

dem die grösste Hitze beseitigt worden ist, kann man Thonröhren benutzen; letztere müssen natürlich abwärts geleitet werden. Zuweilen hat man auf die Gewinnung von Salzsäure als solcher weniger Rücksicht zu nehmen und lässt dann wohl die heissen Dämpfe direct oder möglichst direct in einen Condensationsthurm eintreten, in welchem grössere Mengen von Wasser dem Gasstrome entgegen abwärts fliessen. Auf diese Weise kann man bei 4 Cubikfuss Condensationsraum auf je 1 Ctr. während 24 Stunden zu zersetzenden Salzes die Gase genügend von Säure befreien, verliert dann aber die ganze Menge von Salzsäure, wie auch viel Wasser, welche Verluste nur wenige Fabriken ertragen können.

Die Condensationsthürme construirt man gewöhnlich aus natürlichen oder gebrannten Steinen, in einigen Fällen auch aus Thonröhren. Hr. Kane in Dublin bedient sich des letzteren Verfahrens und benutzt zu dem Ende Thonröhren von 2 Fuss Durchmesser. Die einzelnen Stücke der Thonröhren werden durch Pechkitt miteinander verbunden.

Gewöhnlich gebraucht man Cokestücke zum Füllen der Condensationsthürme; nur da, wo die Thürme zur Verdichtung der Salzsäure dienen, welche in den Feuergasen der Flammöfen enthalten ist, ist dies nicht thunlich. Die Zwischenräume zwischen den Cokestückchen sind für die mit dem Flugstaub der Feuerung beladenen Gase zu eng. In einem solchen Falle versieht man die Thürme mit Reihen von Ziegelsteinen, zwischen denen Zwischenräume von $2^1/_2$ bis 3 Zoll bleiben.

Wendet man bei der Feuerung Kohle an, so verstopfen sich die Zwischenräume zwischen den Cokestückchen sehr leicht mit Russ; bei Anwendung von Coke hat man mit diesem Uebelstande nicht zu kämpfen; man giebt aber dem Coke aus verschiedenen Gründen auch bei Backsteinfüllung der Condensationsthürme den Vorzug.

Die grösste Sorgfalt muss auf eine gleichmässige Füllung der Thürme verwandt werden, da im anderen Falle die Dämpfe hauptsächlich durch die freien Canäle aufwärts streichen und man begreiflich wesentlich an Condensationsraum verliert. Schiefstehende Thürme zeigen derartige Uebelstände natürlich am häufigsten.

Bei der Condensation kommt Alles darauf an, dass die Condensationsräume genügend grosse sind, d. h. dass sie mit einer möglichst grossen Oberfläche wirken. Muss man, wie dies zuweilen vorkommt, gegebene Apparate gelegentlich zur Zersetzung aussergewöhnlicher Quantitäten von Kochsalz benutzen, so wird den Condensationsapparaten häufig mehr zugemuthet, als sie leisten können. Wenn das Salzsäuregas nur langsam und gleichmässig entwickelt wird, wie dies z. B. der Zersetzungsprocess von Hargreaves erlaubt, so ist die Condensation bei Anwendung der gewöhnlichen Apparate eine vollständige.

Um zu erfahren, ob die Condensation in gutem Gange ist, muss man die aus den Thürmen austretenden Dämpfe untersuchen können. Dies ist ohne besondere Vorrichtung nicht leicht auszuführen. Kane

hat daher in der von dem Condensationsthurme in den Schornstein führenden Röhre eine mit einer Glasplatte verschliessbare Oeffnung anbringen lassen. Entfernt man die Glasplatte, so erkennt man sofort, ob die durch die Rohre streichenden Gase in Berührung mit der Luft weisse Nebel bilden. Tritt diese Erscheinung nicht oder nur in geringem Grade ein, so ist eine Probe, welche den Gehalt der Gase an Salzsäure genau zu bestimmen erlaubt, überflüssig.

Kane hat auch eine Vorrichtung ersonnen, welche ihm gestattet, in jedem Augenblicke die Leistung der verschiedenen Condensationsthürme zu controliren. Zu diesem Zwecke lässt er etwas von der aus dem Thurme unten abfliessenden wässerigen Salzsäure in einen langen Cylinder laufen, über dessen Rand die Säure fortwährend abfliesst. In dem Cylinder befindet sich ein Aräometer, welches die Stärke dieser Säure anzeigt.

Es ist nicht uninteressant, sich einmal den Condensationsprocess, wie er in der Praxis verläuft, durch Zahlen zu veranschaulichen.

In einer dem Berichterstatter genau bekannten Fabrik in St. Helens werden in 24 Stunden 132 Ctr. rohes Kochsalz verarbeitet, welche 76,16 Ctr. trockne Salzsäure oder 253,88 Ctr. flüssige 30 procentige Salzsäure von 1,155 Vol.-Gew. liefern sollten.

Die sauren Gase passiren, ehe sie in den Thurm eintreten, zwei Reservoire, von denen das kleinere sich dicht neben der Pfanne und dem Glühofen befindet. In diesem wird in 24 Stunden etwa $^1/_3$ Kubikfuss 27 procentiger Salzsäure verdichtet. Die Säure ist sehr unrein und hat eine Temperatur von 46°. In dem zweiten, von der Pfanne entfernter liegenden Reservoir sammeln sich in der nämlichen Zeit 48,1 Kubikfuss 31 procentiger Salzsäure von 32° an. Der Thurm liefert in 24 Stunden 400 Kubikfuss 29 procentiger Salzsäure von 54,5°.

Der Gehalt der entwickelten sauren Gase an Salzsäure und Wasserdampf wurde bei zwei verschiedenen Untersuchungen, wie folgt, gefunden:

I.

	g Wasser in 1 cbm Gas	g Salzsäure in 1 cbm Gas
3 Fuss von der Pfanne	1109,27	1511,99
In der Nähe des Glühofens . .	44,35	304,53
Am Eingang zum Thurme . .	51,06	293,38

II.

	g Wasser in 1 cbm Gas	g Salzsäure in 1 cbm Gas
3 Fuss von der Pfanne	146,0	129,66
In der Nähe des Glühofens . .	1,46	65,45
Am Eingang zum Thurme . .	16,23	37,85

Die Temperatur der Gase in der Pfanne betrug 180°, in dem Glühofen 315°.

Es ist klar, dass eine vollständige Condensation erst da, wo die entwickelten heissen Gase mit kaltem Wasser in Berührung kommen, d. i. im Cokethurm erfolgen kann; aber hier wird man um so weniger Wasserzusatz gebrauchen und eine um so concentrirtere Säure erhalten, je niedriger die Temperatur der unten in den Thurm eintretenden Gase ist. Man hat also ein besonderes Interesse, die Temperatur der entwickelten heissen Gase so weit und so rasch, als dies irgend angeht, herabzustimmen, um womöglich den Hauptträger der Wärme in denselben, den Wasserdampf, noch vor dem Eintritt der Gase in den Thurm zusammen mit einem Theil der vorhandenen Salzsäure als Flüssigkeit niederzuschlagen. Kleine Gefässe gestatten nun unzweifelhaft eine raschere und geregeltere Abkühlung als sehr grosse, welche, wenn sie einmal warm geworden sind, die Temperatur sehr lange zurückhalten. Es sind dies Verhältnisse, auf welche die Herren Bowman und Newall zuerst aufmerksam gemacht haben. Dieselben wenden daher eine Anzahl kleinerer Reservoire, in welche sie kaltes Wasser einspritzen, zur Condensation an. Herr Worsley in Netham bedient sich für den nämlichen Zweck einer grossen Anzahl enger Thonröhren, welche letztere, nur in etwas veränderter Form, auch zur Verdichtung der Salzsäure bei den aus Hargreave's Oefen austretenden Gasen benutzt werden.

Vielleicht wird es gelingen, durch ein System derartiger kleinerer Gefässe, in welche man von Zeit zu Zeit kaltes Wasser einspritzt und welche durch ihre bedeutende Oberfläche eine vollständigere Ausnutzung der abkühlenden Wirkung der Luft gestatten, die Condensation in kürzerer Zeit und in kleinerem Raume auszuführen. Trotzdem wird man die Thürme, wenigstens um die Condensation zu Ende zu führen, nie ganz entbehren können; denn hier erst kommt die Salzsäure in regelmässiger Weise mit fein vertheiltem, bereits flüssigem Wasser von verhältnissmässig niederer Temperatur in Berührung, welches genügende Angriffspunkte zur vollständigen Verflüssigung auch der Salzsäure bietet.

Herr J. Mather hat daran gedacht, comprimirte abgekühlte Luft in die heissen Gase einzublasen, um durch die niedere Temperatur der ersteren und die additionelle Kälte, welche durch Ausdehnung erzeugt wird, die Temperatur des Gemenges rasch zu erniedrigen. Diese Idee, obgleich im Princip gut, ist, so weit dies der Berichterstatter beurtheitheilen kann, bei den Unkosten, welche eine derartige Abkühlung zur Zeit noch veranlasst, bis jetzt praktisch undurchführbar.

Allgemeines über Condensation.

Die Unkosten, welche die Condensation veranlasst, sind sehr verschieden und hängen in gewissem Sinne von der Nachfrage nach Salzsäure ab. Im Allgemeinen aber macht sich eine gute Condensation auch gut bezahlt. Eine Schwierigkeit jedoch ist bis jetzt weder durch

Geld noch durch Erfindungsgabe überwunden worden; dieselbe liegt in der Natur des für die Construction der Condensationsapparate erforderlichen Baumaterials. Sandsteine halten längere Zeit ziemlich gut und ebenso, obwohl weniger lange, Backsteine. Die Verbindungsstellen müssen jedoch in beiden Fällen sorgfältig beobachtet werden, da sie leicht Undichtigkeiten zeigen. Aber auch die Steine sättigen sich nachgerade mit Salzsäure und zerbröckeln. Thonröhren etc. sind in dieser Beziehung noch schwieriger zu handhaben, wie denn überhaupt diese Seite der Fabrikation noch manche dunkle Punkte bietet. Die Salzsäure dringt an manchen Stellen durch die Röhrenwand und giebt Veranlassung zur Bildung weisser Dämpfe, welche eine schädliche Wirkung vermuthen lassen, selbst da, wo sie in zu geringer Menge vorhanden sind, um diese wirklich auszuüben. Zeigen sich solche lecke Stellen, so werden die Thürme und Röhren gewöhnlich äusserlich mit Theer angestrichen. Gegen die Doppelthürme, welche jedenfalls längeren Widerstand leisten, kommt nur der grössere Kostenaufwand in Betracht. Der äussere Thurm könnte indessen aus sehr leichtem Material gebaut und von ganz einfacher Construction sein. Auch würde ein Doppelröhrensystem manche Vortheile bieten und dürften bei solcher Anlage die grösseren Kosten kaum schwer ins Gewicht fallen. Indessen würde man bei der Ausführung von Reparaturen nur schwierig zu dem inneren Rohre gelangen können. Man hat, um dieser Schwierigkeit zu begegnen, viereckige Holzverschalungen angewendet; vielleicht würde auch eine viereckige Backsteinhülle oder ein System in einander schiebbarer Röhren gewisse Vortheile darbieten, welche letztere durch Fortnehmen der oberen Rohrstücke einen Einblick in das Innere gestatten müssten. Jedenfalls sind die Apparate zur Condensation der Salzsäure noch vieler Verbesserungen fähig.

Man hat daran gedacht, die Gase mit Hilfe eines Dampfstromes durch Wasser zu ziehen oder zu pressen, um auf diese Weise die Thürme zu umgehen; dieser Plan ist jedoch bis jetzt nicht zur Reife gelangt.

Die sofortige Umwandlung der erzeugten Salzsäure in freies Chlor ist ein sehr bedeutender Vortheil, welchen der Deacon'che Chlorprocess gewährt und es erscheint nicht unmöglich, dass man eine ähnlich schnelle Umsetzung bei der Darstellung des Chlors nach anderen Methoden wird erreichen können.

Die Einführung des Ammoniak-Sodaprocesses wird die Menge der entwickelten Salzsäure vermindern; immerhin wird man Salzsäure nach wie vor zur Chlordarstellung fabriciren müssen, so lange es nicht gelungen sein wird, das Chlor direct aus dem Kochsalz zu bereiten. Diese directe Darstellung ist auch bereits mehrfach versucht, aber bis jetzt nicht erfolgreich durchgeführt worden. Wie bekannt hat man sich neuerdings wieder sehr bemüht, die bei dem Ammoniakprocess abfallenden Chloride für die Chlorbereitung zu verwerthen.

Verhältniss der Frage zur Gesetzgebung.

Wenn der Fabrikant seine Säure in lohnender Weise condensirt hat, so liegt ihm noch ferner die Verpflichtung ob, den Anforderungen, welche Regierung und Umwohner an ihn stellen, gerecht zu werden. In England besteht seit 1863 ein Gesetz, nach welchem mindestens 95 p. C. der bei der Zersetzung des in den Betrieb eingeführten Kochsalzes erzeugten Salzsäure condensirt werden müssen. Es war nicht leicht, eine einfache Methode zu finden, um zu constatiren, dass diesen Anforderungen Genüge geleistet werde. Anfangs schienen die sich bietenden Schwierigkeiten fast unüberwindlich, doch gelangte man endlich durch grosse Sorgfalt und unaufhörliche Uebung zu zuverlässigen Resultaten. Man bestimmt zu diesem Ende den Salzsäuregehalt eines Cubikfusses des in den Condensator eintretenden Gases, dann aber die Salzsäuremenge, welche sich in demselben Volum des aus dem Condensator entweichenden Gases befindet und berechnet danach den Volumprocentgehalt.

Wenn alles Gas die Condensatoren passirte, so müsste diese Methode sehr genaue Resultate liefern, allein es treten Verhältnisse ein, unter denen das Verfahren weit entfernt ist, sichere Anhaltspunkte zu gewähren. Es würde schwer sein, alle diese Umstände hier aufzuzählen; eine Hauptfehlerquelle aber liegt in Undichtigkeiten des Zersetzungsapparates, wodurch Salzsäure in die Feuerungscanäle gelangt. In einem solchen Falle bleibt nichts übrig, als das Gesammtvolum zu messen. Man fährt daher am besten, wenn man, um alle diese Unsicherheiten zu vermeiden, direct an den Schornstein herantritt, in welchem alle Gase aufsteigen sollen, wenn man feststellt, dass sie in der That diesen Weg nehmen und alsdann nach Ermittelung des Salzsäuregehaltes in einem Cubikfuss Gas das Gesammtvolum der aufsteigenden Gase misst.

Das Instrument, dessen man sich zu diesen Messungen bedient, wurde von Peclet erfunden, kam einige Zeit ausser Gebrauch, um von Alfred E. Fletcher wieder erfunden zu werden. Man misst dabei die Druckdifferenz, welche die entwickelten Gase vor und nach der Condensation zeigen vermittelst zweier mit Aether gefüllter V-Röhren. Die eine dieser Röhren steht direct mit dem Schornstein in Verbindung und zeigt die Grösse des verminderten Druckes dort an, die andere ist der Wirkung der entwickelten Gase ausgesetzt und giebt an, in welcher Weise diese den Druck vermehren. Die Druckdifferenz in beiden V-Röhren ist nicht sehr gross und muss mit besonderer Sorgfalt bestimmt werden; es hat sich herausgestellt, dass die Geschwindigkeit der Gase gleich $\sqrt{p \, . \, 28{\cdot}55}$ ist, wo p die Höhe der Aethersäule in Zollen ausdrückt. Eine hierzu entworfene Tabelle ist im fünften Bericht des „*Inspector of Alkali Works*“ im Jahre 1869 erschienen.

Die oben angeführte Bestimmungsweise nach Volumprocenten ist eine nur annähernd genaue, ist aber gleichwohl nicht ohne Werth. Der wichtigste Einwand gegen diese Methode ist der folgende: Eine Fabrik, in welcher durch Zersetzung von Kochsalz täglich 100 Ctr. Salzsäure entwickelt werden, könnte davon vielleicht 10 Ctr., das heisst 10 p.C. in die Luft senden, ohne dadurch erheblichen Schaden anzurichten. In einer anderen Fabrik werden täglich 100 Tonnen Salzsäure entbunden, die Condensation sei weit vollständiger als in der ersten Fabrik, man condensire z. B. bis zu 99 p.C., so würde diese Fabrik in Wirklichkeit doch 1 Tonne Salzsäure, also gerade doppelt so viel als die erste Fabrik in die Atmosphäre treten lassen. In dem angezogenen Beispiele würde die Fabrik, welche den geringsten Schaden anrichtet, gesetzlich bestraft werden, die eigentliche Sünderin aber frei ausgehen. Aus diesem Grunde möchte es sich in einem solchen Falle empfehlen, vor Allem nach der nachtheiligen Einwirkung zu fragen, welche eine Fabrik auf die Umgebung ausübt. Wenn die Atmosphäre irgend eines Ortes schon über die Gebühr mit Säuredämpfen beladen ist, so wird es keinem seiner Bewohner eine besondere Befriedigung gewähren, wenn er erfährt, dass diese oder jene Fabrik oder dass sämmtliche Fabriken weniger als 5 p.C. oder vielleicht selbst einen noch geringeren Procentsatz von der ursprünglich entwickelten Salzsäure in die Atmosphäre entsenden. Eine Bestimmung, die Alle, welche sich für den Gesundheitszustand eines Ortes interessiren, befriedigen würde, wäre folgende: An einem Orte, dessen Atmosphäre bereits so viel Säure enthält, als man möglicherweise ertragen kann, sollte man die Errichtung einer neuen Fabrik, durch welche der Gehalt an Säure noch vermehrt werden würde, nicht eher gestatten, als bis die Menge der von den bereits vorhandenen Fabriken in die Luft gesendeten Säure entsprechend vermindert worden wäre. Wenn alsdann irgend Einer dennoch darauf bestände, eine neue Fabrik zu begründen, so müsste er zuvor eine bessere Condensationsmethode erfunden haben, welche auch die übrigen Fabriken sich mit der Zeit aneignen würden.

Von grösster Bedeutung ist ferner der Concentrationsgrad der austretenden sauren Gase, das heisst der grössere oder geringere Gehalt an Säure in einem gegebenen Volum. Eine Fabrik, welche 10 Ctr. Salzsäure im Verhältniss von 10 Gran in einem Kubikfuss der austretenden Gase in die Luft entweichen lässt, wird eine schädlichere Wirkung ausüben, als eine andere, welche 100 Ctr. Salzsäure aber im Verhältniss von 0·1 Gran in einem Kubikfuss in die Atmosphäre sendet. Es ist bekannt, dass die Pflanzen im Verhältniss zu der Stärke der mit ihnen in Berührung kommenden Säure leiden und dass es in dieser Beziehung ganz gleichgültig ist, wie viel der Gesammtbetrag der entwickelten Säure ausmacht.

Diese Betrachtung führt zu einer anderen Methode der Prüfung

des schädlichen Einflusses, welchen eine Fabrik auf die Atmosphäre der Umgebung ausübt, nämlich zu der Bestimmung der Gewichtsmenge Säure, welche in einem bestimmten Volum der austretenden Gase enthalten ist. Auch diese Auffassung hat an geeigneter Stelle bereits Berücksichtigung gefunden; ein neues im Jahre 1874 erlassenes Gesetz bestimmt, dass 1 cbm der austretenden Gase nicht mehr als 0·454 g Säure enthalten soll.

Ein District kann jedenfalls nur eine begrenzte Anzahl von Fabriken einer gewissen Art ertragen, gerade wie eine Fabrik auf einer gegebenen Grundfläche nur eine begrenzte Summe von Arbeit zu bewältigen im Stande ist.

Man hat festzustellen versucht, wie viel Schwefel in der Atmosphäre vorhanden sein kann, ohne nachtheilige Wirkungen auf die Pflanzen auszuüben. Diese Versuche haben jedoch nur wenig Werth. Es ist nicht so sehr der in der Luft in verschiedener Verbindung verbreitete Schwefel, als vielmehr der in der Form von Schwefelsäure mit den Pflanzen wirklich in Berührung gebrachte Schwefel, welcher schadet. Zahlreiche Beweise könnten hierfür beigebracht werden.

Es ist hier bisher ausschliesslich von der Condensation der Salzsäure die Rede gewesen, insofern umfassende Studien über dieselbe vorliegen; aber die Condensation auch der übrigen sauren Gase ist von gleicher Wichtigkeit, so namentlich die der schwefligen Säure und der Schwefelsäure, welche letztere zumal verheerende Wirkungen ausübt. Die Condensation dieser Verbindung bietet keine Schwierigkeiten, aber trotzdem entweichen noch immer grosse Quantitäten aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken.

Säuren des Schwefels werden gleichfalls heute noch in unbegrenzter Menge aus den Kupferhütten in die Luft gejagt, obschon es bekannt ist, dass sich wenigstens ein Viertel derselben leicht verdichten lässt; aber sollte nicht noch viel mehr geschehen können?

Ohne Zweifel sind die Operationen der chemischen Grossindustrie noch nicht in dem Maasse ausgebildet, wie sie es sein sollten. Die Arbeitsstätten sowohl, wie die in ihnen Arbeitenden stehen noch nicht auf der Stufe, welche ihnen die kommende Zeit zuweisen wird; aber auch den Fabrikanten selbst werden höhere Ziele vorschweben, als diejenigen sind, welche sie heute verfolgen; sie werden namentlich ein ebenso grosses Vergnügen darin finden, dass die Arbeit in ihren Werkstätten mit Sorgfalt und ohne Schädigung der Gesundheit, als dass sie mit pecuniärem Gewinn ausgeführt werde. Wenn die Entwickelung des Fabrikwesens nach der hier angedeuteten Richtung noch einer Befürwortung bedürfte, so würde dieselbe in der Erfahrung liegen, dass wer am sorgfältigsten arbeitet, stets auch den grössten Vortheil erzielt, und ist es denkbar, dass diese Sorgfalt erlahme, weil sie den höchsten Geldgewinn gebracht hat? Nachdem ich in Folge meiner amtlichen Stel-

lung eine grosse Anzahl von Fabriken eingehend studirt habe, und nach reiflicher Erwägung dieser Frage, komme ich stets zu dem Schlusse, dass sorgfältige Ausführung einer Arbeit die erste Aufgabe des Fabrikanten ist, deren glückliche Lösung den commerciellen Gewinn als eine nothwendige Folge mit sich bringt.

Auszeichnungen für Producte der Sodaindustrie auf der Wiener Weltausstellung.

Als Mitglieder der Jury ausser Preisbewerbung:

	Deutsches Reich.		
Kunheim, L.	*Berlin*	[2]	
	Frankreich.		
Kulmann, Fred.	*Lille*	[26]	
	Oesterreich.		
Hochstetter, Carl	*Hruschau*	[58]	
Seybel, Emil	*Liesing bei Wien*	[66]	

Ehrendiplome.

	Belgien.		
Solvay, Ernest.	*Couillet bei Charleroi*	[45]	Directe Darstellung von Soda aus Kochsalz.
	Frankreich.		
Schlössing & Roland	*Paris*		Darstellung von Soda aus Kochsalz.
	Oesterreich.		
Schaffner, Director	*Aussig (Böhmen)*	[63]	Schwefelgewinnung.

Fortschrittsmedaille.

	Dänemark.		
Öresund's chemische Fabriken	*Kopenhagen*	[30]	Kryolithsoda, Kryoliththonerde.
	Deutsches Reich.		
Chemische Fabrik „Rhenania"	*Aachen (Rheinprov., Preussen)*	[14]	Chemische Producte und Einführung neuartiger Apparate.
Verein chemischer Fabriken in Mannheim	*Mannheim (Baden)*	[3]	Chemische Producte.
Silesia, Verein chemischer Fabriken	*Saarau, (Schlesien, Preussen)*	[1]	Einführung des Weldon'schen Processes der Braunsteinregenerirung in Deutschland.

Italien.

Sclopis-Bechis e Co.	*Turin*	[3]	Neues Verfahren zur Bereitung v. Schwefelsäure.

Oesterreich.

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Producte	*Aussig u. Kralup (Böhmen)*	[63]	Verbesserungen in der chemischen Grossindustrie.

Verdienstmedaille.

Belgien.

Compagnie de Floreffe	*Namur*	[35]	Chemische Producte.
Fabrik chemischer Producte in Auvelais-sur-Sambre	*Auvelais - sur-Sambre*	[39]	Säuren.
Fabrik chemischer Producte in Moustier-sur-Sambre	*Moustier - sur-Sambre*	[44]	Soda, Natron, Chlorkalk.
Koch & Reis	*Le Dam bei Antwerpen*	[40]	Gereinigter Schwefel.
Société anonyme des manufactures de glaces, verres a vitre, cristaux et globeleteries	*Brüssel*	[43]	Soda.

Brasilien.

Lindenberg, Luiz Bonifacio	*Cabo - Frio*	[50]	Salinenproducte.

Deutsches Reich.

Bayerische Actiengesellschaft für chemische und landwirthschaftlich-chemische Producte	*Heufeld (Bayern)*	[143 Gr. II]	Soda- und Düngerindustrie
Actiengesellschaft: Chemische Fabrik	*Heinrichshall (Reuss)*	[27]	Chemische Producte.
Chemische Fabrik der Lüneburger Saline	*Lüneburg (Hannover, Preussen)*	[25]	Chemische Producte.
Chemische Fabrik in Griesheim	*Frankfurt a. M. (Hessen-Nassau, Preussen).*	[36]	Chemische Producte.
Königl. preuss. chem. Fabrik Schönebeck	*Schönebeck (Sachsen, Preussen)*	[7]	Chemikalien.
Mathes E. & Weber	*Duisburg (Rheinprov. Preussen)*	[11]	Chemikalien.

Indien.

Secretair des Local-Comites von Bombay	*Aden*	[1]	Salz und Soda.

Italien.

Baroncelli, Baldassare	*Siena (Chianciano)*	[29]	Soda und Potasche.
Berio, Emilio	*Sampier d'Arena bei Genua*	[5]	Kochsalz und Salpeter.

Niederlande.

Ketgen G. F. & Co.	*Amsterdam*	[3]	Säuren.

Oesterreich.

Larisch-Mönnich, Graf Leo	*Petrowitz*	[35]	Säuren.

Schweden.

Bengtsson, B.	*Oestra-Torp und Trelleborg*	[272]	Soda und Glaubersalz.

Ungarn.

Sodafabrik in Hermannstadt	*Hermannstadt*		Soda, Säuren, Bleichkalk.

Medaille für Mitarbeiter.

Belgien.

Acheroy, Louis, Ph.	*Couillet bei Charleroi*	Director der Fabrik von Solvay & Co.

Anerkennungsdiplom.

Belgien.

David & Raynaud	*Moustier - sur - Sambre*	[36]	Soda.
De Hemptinne, Auguste F.	*Molenbeck St. Jean bei Brüssel*	[65]	Concentrationsapparat für Schwefelsäure.
Wérotte, Victor	*Andrimont*	[67]	Pläne eines Abdampfapparates.

Deutsches Reich.

Honigmann, Moritz	*Aachen (Rheinprov. Preussen)*	[28]	Bicarbonat und Soda.
Hutstein, Julius	*Breslau (Schlesien, Preussen)*	[5]	Chlorate.
Köpeniker chemische Fabrik	*Berlin (Brandenburg, Preussen)*	[5]	Chemische Producte.

Frankreich.

Faure & Kessler	*Clermont Ferrand*	[359 Sp.]	Plan einer Schwefelkammer.

Italien.

Societa anonima Livornese per la fabbricazione della soda	*Livorno*	[13]	Natronsalze.

Oesterreich.

Wenzel, J. M.	*Bielitz (Schlesien)*	[260]	Gemahlenes Steinsalz.

Russland.

Prang, Matthäus B.	*Tomsk*	[12]	Glaubersalz und Soda.

Schweiz.

Jetzler	*Schaffhausen (Schweiz)*	[Add. Ausst. 981]	Regenerirter Braunstein.

Barium, Strontium, Calcium, Magnesium.

Von **Rud. Biedermann.**

In der Gruppe der zweiatomigen Metalle, welche durch die Eigenschaft charakterisirt sind, dass sie die Chlorwasserstoffsäure lebhaft unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzen, um Chloride von der Formel $\overset{II}{M}Cl_2$ zu bilden, begegnen wir einer Familie, deren Glieder in engerem Zusammenhange unter einander stehen als mit den übrigen zweiwerthigen Metallen. Diese Familie wird vom Calcium, Strontium und Barium gebildet. Sie sind die basischsten Metalle der zweiwerthigen Gruppe, und in Bezug auf ihre Basicität bilden sie eine Reihenfolge, deren Stufen nach der Grösse ihrer Atomgewichte geordnet sind, so zwar, dass Ba (= 137) das basischste Metall ist, dem Sr (= 87·5) und Ca (= 40) folgen.

In einem Verwandtschaftsverhältniss zweiten Grades befindet sich zu ihnen das Magnesium, das seinerseits wieder in Beziehung zum Zink und Cadmium steht, während es in den meisten seiner Eigenschaften allerdings sich dem Calcium nahe an die Seite stellt. Eine bemerkenswerthe Annäherung an das Barium können wir noch von Seiten des Bleies in manchen Verbindungen constatiren, in denen es als zweiatomiges Metall auftritt.

Bei der Verarbeitung der Naturkörper zu Zwecken des menschlichen Gebrauchs, bei der technischen Thätigkeit des Menschen können oft Elemente, die einer solchen Familie angehören, wie die oben erwähnte eine ist, einander ersetzen, ohne dass dem allgemeinen Charakter des Products wesentlich Eintrag gethan wird, und so, dass die speciellen Eigenschaften des vertretenden Elements einen Vorzug des veränderten Products bilden. Die Möglichkeit einer solchen Ersetzbarkeit zeigt uns die Natur selbst in den zahlreichen isomorphen Körpern, welche sie uns darbietet. Es ist hervorzuheben, dass die technologische Bedeutung der in der Ueberschrift genannten Metalle zum Theil auf dieser Vertretbarkeit beruht.

Wenn wir überblicken, in welchem Grade die Natur uns die Angehörigen der Bariumfamilie sowie das Magnesium zur Verfügung stellt, so bemerken wir, dass den Verbindungen des Calciums die weitaus grösste Verbreitung zukommt. Kohlensaurer Kalk in Form von Kreide, gewöhnlichem Kalkstein, Marmor, sowie in Verbindung mit Magnesiumcarbonat als Dolomit, ferner Calciumsulfat als Gyps bilden ganze Gebirge. Auch eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium, der Apatit, ferner der Flussspath (CaF_2), der Labradorfeldspath ($CaAl_2O_4.Si_3O_6$), die Zeolithe, wasserhaltige Kalk-Thonerde-Silicate, sind weit verbreitet. Im Fluss-, Meer- und Quellwasser finden wir Kalksalze gelöst und begegnen ihnen auch im Thier- und Pflanzenreich. Häufig werden die eben genannten Mineralien, der Gyps, der Flussspath, der Apatit, ohne Weiteres in den chemischen und anderen Gewerben angewandt. Die Hauptquelle der künstlich dargestellten Calciumverbindungen ist der kohlensaure Kalk. Er ist unter anderen neben Gyps und kohlensaurer Magnesia das Material zur Darstellung der künstlichen Mörtel und Cemente, Körper, deren Bedeutung als Baumaterialien eine so hervorragende ist, dass in diesem Berichte der Schilderung ihrer Technologie eine besondere Arbeit aus berufenster Feder gewidmet ist.

Von den weniger verbreiteten Barium- und von den noch selteneren Strontiumverbindungen schenkt uns die Natur hauptsächlich die Sulfate und Carbonate: Schwerspath, $BaSO_4$, und Cölestin, $SrSO_4$; Witherit, $BaCO_3$, und Strontianit, $SrCO_3$. Rastlose Bemühungen, diese Körper in leicht anwendbarer Form dem allgemeinen Nutzen und Comfort zuzuführen, haben auch sie, besonders die Bariumverbindungen, eine erhöhte Bedeutung gewinnen lassen.

Magnesiumverbindungen stehen uns nicht spärlich zu Gebote. Die Hauptquellen der Magnesiumpräparate sind: das Magnesiumcarbonat, der Magnesit, in grosser Ausdehnung das Doppelcarbonat von Calcium und Magnesium, der Dolomit, ferner auch verschiedene Silicate, der Serpentin, der Meerschaum etc.; das Magnesiumsulfat, das Bittersalz, welches nebst dem Chlorid in grosser, wenn auch nur geringer relativer, Menge im Meerwasser gelöst ist; auch der Carnallit, ein Doppelchlorid von Magnesium und Kalium, ist eine ergiebige Quelle. Diese Körper werden theils direct benutzt und mechanisch verarbeitet, theils werden aus ihnen auf chemischem Wege Magnesiumverbindungen und das Metall selbst dargestellt, Präparate, die von grosser technischer Wichtigkeit sind, und deren Nutzen durch Vereinfachung der Darstellungsmethoden und durch eifriges Studium ihrer Eigenschaften zum Zwecke neuer Anwendungen täglich erhöht wird.

Werfen wir nun einen Blick auf die Fortschritte, welche die Technologie des Bariums, Strontiums, Calciums und Magnesiums innerhalb des letzten Decenniums zu verzeichnen hat.

Barium.

Im Laufe der Zeit sind mancherlei Vorschläge gemacht worden, die Bariumverbindungen in die chemische Technik einzuführen. Die meisten erwiesen sich aber nicht als praktisch durchführbar. Auch ein Versuch im Leblanc'schen Sodaprocess dadurch, dass an Stelle des kohlensauren Kalks kohlensaurer Baryt gebraucht wurde, Bariumverbindungen, also Baryt und Schwefelbarium, oder Bariumcarbonat und Bariumhyposulfit, als Nebenproducte zu gewinnen, konnte keinen Erfolg haben, da, abgesehen von dem grösseren Moleculargewicht und Volum des Barytsalzes als des Kalksalzes und der in Folge dessen schwereren Handhabung desselben, die resultirenden Körper bei Weitem nicht so geeignet zur Darstellung von Barytsalzen sind, als es der Witherit und selbst der Schwerspath ist.

Es ist das hervorragende Verdienst eines ausgezeichneten Fabrikanten, des Hrn. Kuhlmann in Lille, zuerst die Bariumverbindungen in den Kreis der chemischen Industrie eingeführt zu haben. In den Kuhlmann'schen Werken wird Chlorbarium dargestellt und mit Hilfe dieses Körpers, des „Kochsalzes der Barytindustrie", wie es Hr. Chandelon in dem Berichte über die chemischen Erzeugnisse auf der Londoner Weltausstellung im Jahre 1862 sehr treffend nennt, da es in der That die Rolle des Kochsalzes der Sodafabrikation übernimmt, erhält man eine Reihe von Barytpräparaten. Das Chlorbarium wird in der Weise dargestellt [1]), dass ein Gemisch von zerkleinerter Steinkohle, von Schwerspath und von Manganchlorür, welches den Hauptbestandtheil des flüssigen Rückstandes der Chlorbereitung bildet, zur Rothgluth erhitzt wird. Der Ueberschuss an Säure in den Chlorrückständen wird durch Kreide oder Witherit gesättigt. Die Reaction geht nun in einem Flammofen vor, welcher zwei über einanderliegende Herde enthält, die von einer Feuerung erhitzt werden. Die Chlorrückstände kommen zunächst auf den oberen Herd, wo sie bis zu genügender Concentration bleiben. Dann befördert man sie auf den unteren Herd, der aus Gusseisen besteht und auf welchem sie mit dem feingepulverten Gemisch von Schwerspath und Kohle innig vermengt werden. Sobald bei fleissigem Umrühren das Gemenge einen festen Teig bildet, wird es mittelst eiserner Krücken auf den vorderen, heissesten Theil des Ofens gebarkt. Hier wird es während einer Stunde zur Rothgluth erhitzt. Wenn die Masse halbflüssig geworden ist und kein Kohlenoxyd mehr entweicht, zieht man sie aus dem Ofen. Das Product enthält im Wesentlichen Chlorbarium, Schwefelmangan und Schwefeleisen, welch letzteres vom

---

[1]) Kuhlmann, Compt. rend. XLVII, 403, 464, 674.

Eisenchlorid der Manganlösung herrührt. Man kann die Reaction durch folgende chemische Gleichung ausdrücken:

$$BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = MnS + BaCl_2 + 4CO.$$

Die Masse wird dann mit warmem Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung krystallisirt in der Regel gleich reines Chlorbarium. Wenn von dem durch Einwirkung der Kohle auf den Schwerspath entstandenen Schwefelbarium ein Theil sich nicht mit dem Manganchlorür umgesetzt haben sollte, wodurch die Lösung gelb erscheinen würde, so hilft man diesem Uebelstand durch Zusatz von etwas reiner Manganchlorürlösung ab; umgekehrt wird ein Ueberschuss von letzterem durch Schwefelbarium entfernt.

Mit Vortheil ist diese Methode wohl nur dort anwendbar, wo manganchlorürhaltige Flüssigkeiten als Nebenproduct der Chlorkalkbereitung billig zu Gebote stehen. Hr. Kuhlmann hat auch versucht, den Schwefel des bei seiner Methode resultirenden Schwefelmangans und Schwefeleisens zum Zweck der Schwefelsäurefabrikation nutzbar zu machen. Allein die Schwefelmetalle lassen sich nicht ohne Zersetzung trocknen, und natürlicher Schwefelkies ist weit billiger.

Ein anderes Verfahren zur Erzeugung von Chlorbarium besteht darin, dass fein gepulverter Schwerspath und wasserfreies Chlorcalcium zusammengeschmolzen und mit Wasser schnell ausgelaugt werden. Bariumsulfat und Chlorcalcium liefern Calciumsulfat und Chlorbarium. Bei längerer Berührung mit Wasser erfolgt aber wieder Umsetzung in umgekehrtem Sinne. Eine weit sicherere Reaction geht vor sich, wenn dem Gemenge von Schwerspath und Chlorcalcium Kohlepulver hinzugefügt wird. Man glüht im Tiegel, bis die Kohlenoxydflamme sich nicht mehr zeigt. Es ist dann folgende Umsetzung vor sich gegangen:

$$BaSO_4 + CaCl_2 + 4C = CaS + BaCl_2 + 4CO.$$

Da beim nun folgenden Auslaugen der Masse mit Wasser das Schwefelcalcium lösliches Calciumsulfhydrat liefern kann, welches die Reinheit des Chlorbariums beeinträchtigen würde, so hat Hr. Godin nach einem belgischen Patent [1]) das Verfahren in der Weise verbessert, dass er dem Gemisch noch Kalkstein hinzufügt. Der hieraus entstehende Aetzkalk bildet mit dem Schwefelcalcium unlösliches Calciumoxysulfuret. Godin calcinirt im Flammofen ein Gemisch von 100 Thln. Schwerspath, 35 bis 50 Thln. Kohle, 15 bis 25 Thln. Kalkstein, 40 bis 60 Thln. Chlorcalcium. Hr. Dullo [2]) bemerkt zu diesem Verfahren, dass trotz unvollständiger Zersetzung eine billigere Darstellungsweise, wenigstens da, wo Chlorcalcium als Nebenproduct gewonnen wird, nicht möglich sei.

---

[1]) Godin, Dingl. pol. J. CLXXI, 316; Chem. News 1866, Nro. 357, 168.
[2]) Dullo, Deutsche Industrieztg. 1865, 18.

Hr. R. Wagner[1]) hält die Umwandlung des Schwefelcalciums in unlösliches Oxysulfuret für überflüssig und somit den Zusatz von Kalk für unnöthig. Er empfiehlt, anstatt des Chlorcalciums den Stassfurter Tachhydrit, eine Doppelverbindung von Chlorcalcium und Chlormagnesium, $CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$, anzuwenden, da das Chlormagnesium schon vor der Reduction des Schwerspaths Salzsäure und Magnesia liefert.

Hr. Kunheim hat die Gewinnung von Chlorbarium combinirt mit der Darstellung von Ammoniakpräparaten[2]). Nach einem englischen Patent zur Darstellung von kohlensaurem Ammoniak zersetzt er Salmiak mit kohlensaurem Baryt, wobei Chlorbarium als Nebenproduct auftritt.

Da, wo Witherit billig zu haben ist, kann man natürlich aus diesem Mineral mit Vortheil Chlorbarium darstellen. Man trägt das gepulverte Carbonat in Salzsäure und digerirt dann die erhaltene Lösung noch einige Zeit mit einem Ueberschuss von Bariumcarbonat, um sie eisenfrei zu machen; es werden ja bekanntlich Eisenoxydsalze durch dieses Salz gefällt. Die eisenfreie Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. In der Mutterlauge bleiben die leichter löslichen Chloride des Strontiums und Calciums.

Mittelst des auf die eine oder andere Weise dargestellten Chlorbariums lässt sich nun eine Reihe von Producten darstellen. Das Chlorbarium selbst wird vielfach benutzt, um bei Anwendung von gypshaltigem Wasser zur Kesselheizung die Gefahr der Bildung von Kesselstein zu vermeiden. Nach den Angaben des Hrn. de Haën[3]) erreicht man die Beseitigung der Kesselsteinbilder, wozu neben Gyps besonders noch kohlensaurer Kalk zu rechnen ist, am besten dadurch, dass man nach Hinzufügen einer genügenden Menge Chlorbariumlösung noch so lange unter fortwährendem Umrühren Kalkmilch hinzusetzt, bis man bemerkt, dass der Niederschlag sich zusammenballt und in Form von deutlich wahrnehmbaren Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Diese Flocken von kohlensaurem Kalk reissen dann die letzte Spur des fein vertheilten Bariumsulfatniederschlags mit zu Boden, so dass nach sehr kurzer Frist das Wasser vollkommen geklärt ist. Ein gutachtlicher Bericht der Herren Karmarsch, Rühlmann und Heeren bezeichnet dies Verfahren als ein wirklich radicales.

Die bedeutendste Verwendung findet das Chlorbarium wohl zur Darstellung von Permanentweiss oder *Blanc fixe*, welches durch Kuhlmann ein sehr wichtiger Handelsartikel geworden ist. Der schwefelsaure Baryt ist in dieser Form eine vorzügliche weisse Malerfarbe, die nicht durch das natürlich vorkommende Bariumsulfat ersetzt werden kann, da dies in Folge seiner krystallinischen Beschaffenheit selbst als feinstes Pulver nicht genug Deckkraft besitzt, um mit dem

[1]) Wagn. Jahresber. 1866, 252. [2]) Kunheim, Wagn. Jahresber. 1866, 202. [3]) de Haën, Dingl. pol. J. CCVIII, 271.

Bleiweiss rivalisiren zu können. Die Güte des Barytweiss, die Feinheit des Korns, hängt vorzüglich von der Verdünnung der Chlorbariumlösung und der Schwefelsäure ab. Es hat sich als vortheilhaft herausgestellt, eine Chlorbariumlösung, deren Concentration 24 bis 25° B. beträgt, mit verdünnter Schwefelsäure von 30° B. in der Kälte zu fällen. Man erhält dann eine Salzsäurelösung von 6° B. Der feine schwere Niederschlag von Bariumsulfat wird so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Man lässt schliesslich abtropfen und verpackt das Permanentweiss in feuchtem Zustande. Die Verwendung des *Blanc fixe* wird immer vielseitiger. Es ist ein vorzügliches Material zur Fabrikation von weissen Glanz- und Kartenpapieren. Wie als Malerfarbe, so hat es auch in diesem Fabrikationszweige das giftige Kremser Weiss (Bleiweiss) verdrängt. Auch zur Herstellung papierener Herren- und Damenkragen findet es, namentlich in Amerika, ausgedehnte Anwendung. Ausserdem dient es als Füllstoff für Papier, namentlich für schöne Schreibpapiere [1]).

Wird zu einer Chlorbariumlösung eine gesättigte siedende Lösung von Natriumnitrat gefügt, so scheidet sich Bariumnitrat in kleinen Krystallen aus. Eine Lösung dieses Salzes kann man durch Schwefelsäure zersetzen und so neben Bariumsulfat Salpetersäure ohne Destillation gewinnen. Der Barytsalpeter vermag ferner den gewöhnlichen Salpeter im Schiesspulver zu ersetzen. Er ist nicht hygroskopisch und detonirt mit brennbaren Körpern nur langsam. Wegen seines Gewichts und seiner Verbrennungsrückstände ist ein solches Pulver nur als Sprengpulver zu gebrauchen. Es ist von Herren Esselens und Wynants unter dem Namen „Saxifragin" in Belgien eingeführt worden. Dasselbe besteht aus 76 Thln. Bariumnitrat, 22 Thln. Holzkohle und 2 Thln. Kalisalpeter.

Durch Fällen einer reinen Chlorbariumlösung mit Ammoniumcarbonat oder Soda erhält man reines Bariumcarbonat als schweren weissen Niederschlag, der sich leicht durch Decantation von der Salzlösung befreien lässt. Die Herren Daudenart und Verbert [2]) zersetzen die Chlorbariumlösung mit Magnesiumcarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure. Das reine Bariumcarbonat findet in der analytischen Chemie häufig Anwendung.

Durch Behandeln einer Chlorbariumlösung mit kaustischem Natron erhält man Bariumhydrat, Aetzbaryt, über dessen technische Bedeutung weiter unten noch einige Worte folgen mögen.

Neben dem Chlorbarium ist ein Hauptausgangspunkt zur Gewinnung von Barytverbindungen das Schwefelbarium. Man stellt es im Grossen durch Reduction des Schwerspaths mittelst Kohle oder kohlenstoffhaltiger Substanzen dar. Die Reduction gelingt leichter,

---

[1]) Vergl. einen Aufsatz des Hrn. Fabrikbesitzer Beringer in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1871, 138. [2]) Daudenart u. Verbert, Engl. Pat. vom 14. März 1873.

wenn das Gemenge von Schwerspath und Kohle durch Zusatz von Chlornatrium schmelzbar gemacht wird.

Ausser als Mittel zur Gewinnung von Barytsalzen wird das Schwefelbarium in der hydrometallurgischen Kupferdarstellung benutzt. Es sind in dieser Richtung besonders von Hrn. Langsdorf[1]) zu Thal-Itter (Provinz Hessen-Nassau) Versuche angestellt worden. Ammoniak und Ammoniumcarbonat gehen leicht mit Kupfersalzen, besonders Kupfercarbonat, lösliche Doppelverbindungen ein. Aus diesen ammoniakalischen Kupferlösungen fällt Langsdorf das Kupfer als Schwefelkupfer mittelst Schwefelbarium. Die Anwendung des Schwefelcalciums ist wegen seiner Unlöslichkeit, die des Schwefelammoniums deswegen ausgeschlossen, weil es mit Schwefelkupfer ein lösliches Doppelsalz bildet. Der Niederschlag enthält dann Schwefelkupfer und Bariumcarbonat und wird so verhüttet. Das Schwefelbarium wurde bei den Versuchen des Hrn. Langsdorf aus Schwerspath, Kohlenpulver und Theer gewonnen. Das Gemisch wurde zwei mal im Flammofen gebrannt. In Folge des ersten Brandes überzieht sich jedes Schwerspaththeilchen mit einer Kohlekruste; beim zweiten Brande geht die Reduction vor sich. Das Schwefelbarium wird dann aus der Schmelze mittelst kochenden Wassers ausgezogen. Hr. R. Wagner[2]) schlägt für diese Methode zweckmässige Abänderungen vor. Es kann das Schwefelbarium durch Salzsäure zersetzt werden, der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff dient dann zur Fällung des Kupfers; das gelöste Chlorbarium wird in Permanentweiss verwandelt, während die hierbei frei werdende Salzsäure wiederum zur Zersetzung von Schwefelbarium benutzt wird.

Die eben erwähnte Combination der Kupfergewinnung mit der Darstellung von Barytpräparaten hat früher schon Hr. H. Wagner[3]) in Pfungstadt empfohlen. Es wird zum Extrahiren der Kupfererze wie gewöhnlich Salzsäure benutzt, die Lösung aber nicht durch Eisen, sondern durch Schwefelwasserstoff gefällt, welchen man durch Zersetzung von Schwefelbarium mit Salzsäure erhält. Die über dem Schwefelkupfer stehende Salzsäure kann zur Behandlung neuer Quantitäten Kupfererze benutzt werden. Nachdem die Chlorbariumlösungen durch Kochen von jeder Spur Schwefelwasserstoff befreit sind, werden sie mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhält so ein Permanentweiss bester Qualität.

Das Schwefelbarium dient vorzüglich zur Darstellung von Aetzbaryt. Es ist nicht möglich, Aetzbaryt durch Glühen von Schwefelbarium im Wasserdampfstrome zu erhalten, da das Schwefelbarium unter diesen Umständen sich nicht, wie das Schwefelcalcium, mit dem

---

[1]) Langsdorf, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 414; Wagn. Jahresber. 1869, 127. [2]) Wagn. Jahresber. 1869, 135. [3]) H. Wagner, Dingl. pol. J. CLXXXIII, 388 u. CLXXXV, 142; Wagn. Jahresber. 1867, 108 u. 265.

Wasser umsetzt und Baryt und Schwefelwasserstoff liefert, sondern wie Hr. Ch. Lauth[1]) und vor ihm Regnault nachgewiesen haben, unter Wasserstoffentwickelung sich in schwefelsauren Baryt verwandelt. Nach der früher üblichen Methode wurde die Schwefelbariumlösung mit Kupferoxyd, Kupferhammerschlag, zersetzt. Nach vollständiger Zersetzung wurde die Barytlösung heiss vom Schwefelkupfer in ein verschliessbares Gefäss filtrirt, in welchem sich beim Erkalten die Barythydratkrystalle abscheiden.

Innerhalb des letzten Decenniums sind einige neue Methoden und Verbesserungen zur Darstellung von Aetzbaryt angegeben worden.

So hat Hr. Nicklès in Villé[2]) durch die Construction eines Ofens für continuirlichen Betrieb die Gewinnung des Schwefelbariums beschleunigt und vereinfacht. Der Hauptvortheil dieses Ofens besteht darin, dass das Reductionsproduct herausgeschafft werden kann, ohne dass es mit Luft in Berührung kommt, wodurch also eine Oxydation des Schwefelbariums vermieden wird. Der Ofen enthält eine Anzahl vertical stehender Retorten aus Gusseisen oder feuerfestem Thon. In ihnen findet die Reduction des Schwerspaths statt. Ueber denselben befinden sich Behälter, die nach Bedürfniss mit dem Gemisch beschickt und dann bedeckt werden. Ein Schieber trennt sie von den Retorten. Wird dieser entfernt, so fällt die Beschickung in die Retorte. Unter der Retorte sind zwei Kästen angebracht, in welchen das Schwefelbarium erkalten soll. Vermittelst eines Dechargirapparats, welcher durch ein Rad gedreht werden kann, wird die Masse aus dem ersten in den zweiten Kasten, in welchem die vollständige Erkaltung stattfindet, befördert. Zugleich stürzt dabei die vollständig reducirte unterste Schicht aus der Retorte, die unten am stärksten erhitzt ist, in den ersten Kasten. Als Reductionsmittel des Schwerspaths wird ein Gemenge von gepulverter Holz- oder Steinkohle mit etwas Sägespähnen verwendet. Letztere erhalten das Gemenge locker und begünstigen das Entweichen der Gase. Die Entschwefelung des Schwefelbariums findet darauf in folgender Weise statt. Die erhaltene Masse wird mit siedendem Wasser ausgelaugt; es bleibt ein geringer Rückstand, der aus etwas Schwerspath und Kohle besteht. Hr. Nicklès bedient sich nun nicht des Kupferoxyds zur Entschwefelung der Lösung, sondern benutzt Zinkweiss, auch Fabrikationsabfälle, die aus einem Gemenge von Zinkoxyd und fein vertheiltem Zink bestehen. Nach zweistündigem Kochen ist die Entschwefelung vollständig. Das Kochen hat hauptsächlich den Zweck, das Zinkoxyd in Suspension zu halten, was auch durch einen Rührapparat erreicht werden könnte. Die Barytlösung wird dann zur Krystallisation verdampft.

---

[1]) Ch. Lauth, Bull. Soc. Chim. Paris 1863, 249. [2]) Nicklès, Bull. de la soc. indust. de Mulhouse, Sept. 1869, 435; Wagn. Jahresber. 1869, 274.

Die Ersetzung des Kupferoxyds durch Zinkoxyd ist nicht ganz neu. Kuczynski, Alex. Müller, Stahlschmidt [1]) haben letzteres schon vor längerer Zeit empfohlen. Das Zinkoxyd hat den Vorzug grösserer Billigkeit. Es ist indess beim Hinzufügen ein Ueberschuss zu vermeiden, da dieser sich in der Barytlösung auflösen würde, in welchem Falle freilich das Zinkoxyd durch Schwefelbariumlösung leicht wieder entfernt werden könnte.

Der Baryt kann für manche Zwecke in hydratischem Zustande verwendet werden. Will man wasserfreien Baryt gewinnen, so folgt noch die Entwässerung, die Hr. Nicklès so ausführt, dass das Hydrat in gusseisernen Cylindern erhitzt wird, durch welche zugleich das bei der Reduction des Schwerspaths gebildete Kohlenoxydgas geleitet wird.

Hr. Nicklès sucht auch das bei der Reaction entstandene Schwefelzink wieder in Zinkoxyd umzuwandeln, um dies von Neuem wieder zur Zersetzung von Schwefelbarium zu benutzen. Das Schwefelzink wird geröstet. Nach der mehr oder weniger intensiven und andauernden Hitze, die man für diesen Zweck hervorbringt, enthält das Röstproduct Zinkoxyd und Zinksulfat in verschiedenem Verhältniss. Des letzteren bildet sich um so weniger, je höher die Temperatur des Röstofens ist. Die sich entwickelnde schweflige Säure wird zur Schwefelsäuregewinnung verwendet. Das Röstproduct wird mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene Zinkvitriollösung wird von dem Zinkoxyd entfernt und durch Behandlung mit Kochsalz in Glaubersalz und Chlorzink verwandelt. Aus der vom Glaubersalz getrennten Chlorzinklösung wird durch Kochen mit Kalkmilch Zinkoxyd gefällt.

Die Herren Scheurer-Kestner und Rosenstiehl haben einige Bedenken gegen dies Verfahren geäussert; besonders halten sie die Umwandlung des Schwefelzinks in Zinkoxyd und die Gewinnung der schwefligen Säure für nicht ausführbar, da nach ihren Versuchen die Röstung des künstlichen Schwefelzinks in anderer Weise von statten geht, als die des natürlichen. Sie erhielten stets ein in Wasser unlösliches basisches Zinksulfat. Wenn auch die ökonomische Seite des Processes hierdurch nicht so glänzend ist, wie sie Hr. Nicklès anfangs dargestellt hatte, so ist doch ohne Zweifel die fabrikmässige Darstellung von Aetzbaryt auf diesem Wege mit Vortheil auszuführen. Nach einer Kostenberechnung Scheurer-Kestner's würden sich die Productionskosten von 100 Kg Baryt auf etwa 20 Frcs. belaufen.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung von Barythydrat giebt Hr. O. Lenoir an [2]). Er stellt es entweder aus Witherit oder aus Schwerspath dar.

Die Bereitungsmethode aus Witherit gründet sich auf die schon

---

[1]) Siehe z. B. Stahlschmidt, Dingl. pol. J. CLXXXII, 30. [2]) Lenoir, Wagn. Jahresber. 1867, 256.

von Priestley, Gay-Lussac und Thenard nachgewiesene Eigenschaft des Bariumcarbonats, in der Rothglühhitze beim Darüberleiten von Wasserdämpfen seine Kohlensäure zu verlieren und sich in Hydrat zu verwandeln. — Der Witherit wird — wenn möglich in Form von kleineren Stücken, nicht als Pulver — in thönerne (Gas-) Retorten gebracht, welche in einem Flammofen eingemauert sind und mit einem Dampfgenerator communiciren. Wenn die Retorten rothglühend sind, wird Wasserdampf zugelassen. Die entweichende Kohlensäure kann man zu technischen Zwecken verwenden. Der Inhalt der Retorten wird in Auslaugapparaten, wie sie in der Sodafabrikation gebraucht werden, mit Wasser erschöpft. Der ungelöste Rückstand kommt wieder in die Retorten.

Die Darstellung des Aetzbaryts aus Schwerspath geschieht nach Hrn. Lenoir in einer von der bisher üblichen abweichenden Weise.

Zunächst wird der Schwerspath zu Schwefelbarium reducirt. Es soll nur Einfachschwefelbarium gebildet werden. Bei der Reduction mit Kohle entsteht aber stets auch Tri- und Pentasulfid. Die Bildung dieser höheren Schwefelungsstufen wird vermieden, wenn neben der Kohle auch Wasserstoff zur Reduction verwendet wird. Deshalb wendet Hr. Lenoir Kohlen nebst Kohlenwasserstoffen zur Reduction an. Er mischt das Schwerspathpulver innig mit 20 bis 25 p. C. Asphaltpech (aus den Theerfarbenfabriken) und glüht die Mischung auf der Sohle eines Flammofens. Vielleicht sind auch gewisse nicht verwendbare Producte der Petroleum- und Mineralölindustrie zu benutzen.

Sodann wird das Schwefelbarium in Bariumcarbonat verwandelt. Die calcinirte Masse wird aus dem Flammofen in Thonretorten gebracht und dort durch Darüberleiten feuchter Kohlensäure von allem Schwefelwasserstoff befreit. Hierbei darf nicht bis zum Rothglühen erhitzt werden, da sonst Wasser zersetzt und das Schwefelbarium unter Freiwerden von Wasserstoffgas in Bariumsulfat übergeht.

Schliesslich wird das entstandene Bariumcarbonat nach der vorhin beschriebenen Methode durch Wasserdampf in Aetzbaryt übergeführt.

Hr. Lenoir empfiehlt noch sehr das folgende Verfahren zur Darstellung von Aetzbaryt aus Schwerspath. Wird ein Gemenge von Schwerspathpulver, Kreide und Kohle (Coke, Pechasphalt, Sägespähne, Steinkohlenklein) in Tiegeln geglüht, so erhält man beim Auslaugen der calcinirten Masse Barythydrat, und unlösliches Schwefelcalcium bleibt zurück. Es stellt sich dies Verfahren der Godin'schen Darstellungswese von Chlorbarium an die Seite.

Ein eigenthümliches Verfahren zur Darstellung von Aetzbaryt beschreibt Hr. Rivière in Rouen [1]). Gröblich gepulverter Schwerspath

---

[1]) Rivière, Bull. de la soc. de industr. de Mulhouse 1866, 438; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 291; Wagn. Jahresber. 1867, 260.

wird mit $^1/_8$ seines Gewichts Steinkohlengrus gemengt (nach Scheurer-Kestner zweckmässiger mit $^1/_5$) das Gemenge in feuerfesten Retorten zur Dunkelrothgluth erhitzt. Die sich entwickelnden Gase, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Kohlensäure, werden in rothglühende Cylinder geleitet, die mit Schwerspathstücken angefüllt sind. Dort gehen die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenoxyd unter Reduction einer entsprechenden Menge Bariumsulfats in Kohlensäure und Wasser über. Diese so gewonnene Kohlensäure wird nun dazu benutzt, das durch Reduction des Schwerspaths erhaltene und in Lösung gebrachte Schwefelbarium zu zersetzen. Der dabei entweichende Schwefelwasserstoff wird verwerthet. Das gefällte Bariumcarbonat, welches nach Scheurer-Kestner schwefelhaltig ist, wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit 10 p. C. gepulverter Steinkohle gemengt und das Gemenge in Gasretorten reducirt. Die sich entwickelnden Gase werden wie vorhin zur Reduction von Schwerspath benutzt. Nach Rivière's Kostenberechnung kommen 50 Kg nach dieser Methode dargestellten Aetzbaryts (wasserfrei) auf 5 Frcs. 33 Cent. zu stehen.

Die Herren Daudenart und Verbert[1]) in Brüssel stellen ebenfalls Aetzbaryt durch Glühen von kohlensaurem Baryum mit Kohle dar. Das Carbonat gewinnen sie in eigenthümlicher Weise. Sie versetzen eine Chlorbariumlösung mit Magnesiahydrat und leiten alsdann in die Mischung Kohlensäure bis zur völligen Fällung des Baryts. Diese Darstellung bildet die Regeneration von Aetzbaryt, der in der Wollwäscherei verwendet ward. Die Abflusswässer derselben werden mit Aetzbaryt gefällt; die Lösung wird auf Potasche verarbeitet, der Niederschlag wird zum Zweck der Abscheidung der Fettsäure mit Salzsäure behandelt und die jetzt entstandene Chlorbariumlösung, wie eben beschrieben, weiter behandelt. In ähnlicher Weise kann Aetzstrontian regenerirt werden.

Nach einem englischen Patent wandeln die Herren Cobley und Poyntner[2]) das durch Reduction von Schwerspath erhaltene Schwefelbarium durch Erhitzen mit Kohlenwasserstoffen in Aetzbaryt um. Das Schwefelbarium wird mit ungefähr einem Viertel seines Gewichtes „Kreosotöl" (der schwerere Theil des Theerdestillats) vermengt und das Gemenge bei ziemlich hoher Temperatur erhitzt. Die entweichenden brennbaren Gase werden zur Feuerung der Retorten bei dieser Operation, und der Pfannen, in welchen die Aetzbarytlösung eingedampft wird, benutzt. Als Rückstand in der Retorte bleiben Kohle und Aetzbaryt; die erstere dient zur Reduction des Bariumsulfats.

Die Anwendung des Baryts ist eine mannichfache. So stellt man

---

[1]) E. T. Hughes, Engl. Pat. für Daudenart und Verbert; Ber. chem. Ges. 1874, 742. [2]) T. Cobley und J. E. Poyntner, Ber. chem. Ges. 1874, 1028.

in neuerer Zeit Aetzkali und Aetznatron in der Weise dar, dass Kalium- resp. Natriumsulfat mit Aetzbaryt zersetzt wird, wobei natürlich werthvolles Barytweiss als Nebenproduct gewonnen wird.

Der Baryt ist ein Mittel, den Sauerstoff beliebig zu fixiren und wieder abzuscheiden, indem er verhältnissmässig leicht in Bariumsuperoxyd überzuführen ist, welches bei höherer Temperatur die Hälfte seines Sauerstoffs entlässt.

Nach Boussingault [1]) wird Baryt, wenn er bei Rothgluth mit kohlensäurefreier, feuchter Luft in Berührung kommt, zu Bariumsuperoxyd [2]).

Nach Liebig und Wöhler erfolgt die Umwandlung in Superoxyd leicht, wenn man ein Gemisch von Aetzbaryt mit chlorsaurem Kali in einem Tiegel zur schwachen Rothgluth erhitzt.

Um aus der resultirenden Masse reines Bariumsuperoxyd zu erhalten, empfiehlt Sir B. Brodie [3]), dieselbe mit Wasser anzurühren und dem Brei verdünnte Salzsäure hinzuzufügen. Die entstandene Lösung, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, wird filtrirt und mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht. Hierdurch wird etwa vorhandene Thonerde und Eisenoxyd ausgefällt. Bei weiterem Zusatz von Barytwasser scheidet sich in Wasser unlösliches Bariumsuperoxydhydrat aus, das sein Hydratwasser leicht über Schwefelsäure verliert.

In anderer, mehr industrieller, Weise stellen die Herren Tessié du Motay und Maréchal [4]) Bariumsuperoxyd dar. Sie erhitzen im Flammofen ein Gemenge von Bariumcarbonat mit Kohle. Es entsteht mit Kohle innig gemengter Baryt. Darüber wird bei hoher Temperatur Sauerstoff geleitet, nicht Luft, da sonst Cyanbarium sich bilden könnte. Der Kohlenstoff wird dabei zu Kohlensäure verbrannt, welche sich bei der hohen Temperatur nicht mit dem Baryt verbindet. Die technische Anwendung des mit Hilfe von Bariumsuperoxyd gewonnenen Sauerstoffs und Wasserstoffsuperoxyds, worauf schon Thenard und später Boussingault aufmerksam gemacht haben, scheint noch nicht in erheblichem Maasse verwirklicht zu sein [5]).

Der Baryt eignet sich vortrefflich zur Darstellung reiner Essigsäure aus Holzessig und essigsaurer Salze. Um die Essigsäure von den empyreumatischen Stoffen zu befreien, ist es am einfachsten, diese in den essigsauren Salzen zu verkohlen, bei einer Temperatur natürlich, welche die Essigsäure selbst noch nicht zerstört. Die Benutzung des essigsauren Kalks oder Natrons hat mancherlei Inconvenienzen. Das

---

[1]) Boussingault, Compt. rend. XXXII, 261, 821. [2]) Vergl. in diesem Bericht: Oppenheim, Sauerstoff, S. 7 f. [3]) Brodie, Pogg. Ann. CXXI, 372. [4]) Tessié du Motay u. Marchal, Bull. Soc. d'Encour. 1867, 472; Wagn. Jahresber. 1867, 2. [5]) Vergl. in diesem Bericht: Oppenheim, Sauerstoff S. 7; Wasserstoffsuperoxyd S. 41.

Kalksalz verträgt nicht die zum Verbrennen des Empyreuma nöthige Temperatur, ohne sich zum Theil zu zersetzen. Das Natronsalz verträgt zwar ohne Zersetzung eine höhere Temperatur, aber es schmilzt in der Hitze und erschwert dadurch ungemein die Zerstörung des Empyreumas. Auch setzt sich das durch Zersetzung der Brenzstoffe entstandene kohlensaure Natron immer mit den empyreumatischen Säuren um, und diese Salze bedürfen zu ihrer Zerstörung einer so hohen Temperatur, dass eine theilweise Zersetzung von essigsaurem Natron nicht zu vermeiden ist. Alle diese Uebelstände werden vermieden wenn, wie Hr. C. F. Richter in Berlin [1]) vorgeschlagen hat, die Essigsäure an Baryt gebunden wird. Der Baryt ist eine so starke Base, dass das essigsaure Salz die Rösttemperatur gut verträgt. Ausserdem schmilzt das Bariumacetat nicht. Zur Darstellung desselben wird fein gemahlener Witherit so lange in Holzessig eingetragen, als noch Aufbrausen stattfindet. Schliesslich wird mit Aetznatron neutralisirt. Man dampft zur Krystallisation ein, lässt die Krystalle abtropfen und röstet sie in grossen gusseisernen Pfannen bei einer unter Rothgluth liegenden Temperatur. Sie werden in 2 Zoll hoher Schicht unter beständigem Umrühren so lange erhitzt, als noch brenzliche Dämpfe entweichen. Um beim Schluss des Röstens ein zu grosses Verstäuben des trockenen Salzes zu verhüten, ist es zweckmässig, den Krystallen etwa 2 p.C. essigsaures Natron hinzuzufügen, indem dies Salz schmilzt und den essigsauren Baryt etwas feucht erhält. Dasselbe erreicht man, wenn man den Holzessig schliesslich statt mit Aetzbaryt mit Soda neutralisirt. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt; beim Eindampfen erhält man reines Bariumacetat, aus dem sich sowohl reine Essigsäure als andere essigsaure Salze leicht darstellen lassen.

Eine wichtige Anwendung findet der Baryt in der Zuckerindustrie. Die Läuterung des Rübensaftes mit Kalkmilch beruht darauf, dass die den Zucker begleitenden fremden Stoffe, Säuren und besonders die schädlichen stickstoffhaltigen Substanzen, in unlöslicher Form abgeschieden werden. Das Umgekehrte ist bei der Läuterung mit Baryt der Fall. Der Rohrzucker geht nämlich mit Baryt eine selbst bei Siedhitze in Wasser unlösliche Verbindung, Bariumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, BaO, ein. Man kann so allen Zucker aus der Melasse ausfällen, den Zuckerbaryt dann in Wasser suspendiren und durch Einleiten eines Kohlensäurestroms zersetzen. Der von der reinen Zuckerlösung getrennte kohlensaure Baryt wird wieder auf Aetzbaryt verarbeitet. Ein derartiges Verfahren ist schon vor etwa 15 Jahren für die Herren Dubrunfaut und de Massy patentirt worden. Im letzten Jahrzehnt hat man sich lebhaft mit dieser Methode beschäftigt. Nach Hrn. G. Lunge [2])

[1]) Richter, Dingl. pol. J. CLXXXII, 174. [2]) Lunge, Dingl. pol. J. CCII, 164.

verfährt man in nordfranzösischen Fabriken folgendermaassen. Man fügt zu einer siedendheissen concentrirten Barytlösung in kleinen Kübeln die nöthige Menge Melasse. Es ist wesentlich, dass man nicht umgekehrt die Barytlösung zur Melasse giesse. Die Masse erstarrt rasch zu einem Brei. Die Kübel werden dann in eisenblechene Gefässe mit doppeltem Boden entleert. In diesen tropft die von allem krystallisirbaren Zucker befreite Melasse ab. Der zurückbleibende Zuckerbaryt wird mit Wasser gewaschen, bis dieses ganz farblos abläuft. Alle fremden löslichen Salze, sowie eine gewisse Menge unkrystallisirbaren Zuckers werden auf diese Weise entfernt. Der Zuckerbaryt wird dann in grösseren Gefässen durch Kohlensäure, welche durch Gährung der Melasse in grosser Menge erzeugt wird, zersetzt. Durch ein eigenes Decantirverfahren wird die Zuckerlösung von dem kohlensauren Baryt getrennt. Letzterer wird durch Auspressen von noch anhängender Zuckerlösung befreit, mit 60 p. C. Kohlenklein gemischt und durch Erhitzen zur Weissgluth ohne Anwendung von Wasserdampf (s. oben) in Aetzbaryt zurückverwandelt. Die Zuckerlösung kann ohne Weiteres zur Krystallisation eingedampft werden. Die Filtrate von dem Zuckerbaryt enthalten viel überschüssig zugesetzten Baryt, der durch Vermischen der Waschwasser mit dem schwefelsäurehaltigen Schlempewasser als Sulfat niedergeschlagen wird. Die Flüssigkeit kann auch auf kohlensauren Baryt verarbeitet [1] und wegen der übrigen darin enthaltenen Salze als kräftiges Düngmittel verwerthet werden [2].

Nach Versuchen von Hrn. C. Stammer [3] kann man die Zuckerbarytlösung durch 12stündiges Kochen mit Kalk, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, und Filtriren durch lange Röhren, die mit Gypsstücken angefüllt sind, zersetzen, und so einen absolut barytfreien Zucker darstellen.

Nach einer Notiz von Hrn. Lagrange [4] wird von demselben der mit Kalk geläuterte Zuckersaft durch Ammoniumphosphat entkalkt, wobei Ammoniak entweicht. Zur Wiederherstellung der nöthigen Alkalinität, zur Zersetzung der Alkalisulfate und Fällung mehrerer organischen Säuren wird dann Baryt oder Barytsaccharat hinzugefügt. Auf diese Weise wird eine schädliche Gährung vermieden und die Krystallisation des Zuckers erleichtert. Dies Verfahren empfiehlt sich namentlich sehr für die Rohrzuckerfabriken, wo die Kalksalze und die Veränderung des Zuckers so häufig zu Belästigungen und Verlusten führen. Statt Beinschwarz und Blut wendet Hr. Lagrange beim Raffiniren gleichfalls phosphorsaures Ammoniak und Baryt an.

---

[1] C. Stammer, Dingl. pol. J. CLXXVIII, 230. [2] L. Pierre u. R. Massy, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1867, 85. [3] A. a. O. [4] Lagrange, Compt. rend. 1873, LXXVII, 1245; Bull. de la Soc. chim. de Paris XXI, 140.

Es ist noch kurz eines Barytsalzes zu erwähnen, welches eine schöne grüne Malerfarbe, das sogenannte Casseler Grün, bildet. Es sind zwei Darstellungsmethoden veröffentlicht. Salpetersaurer Baryt wird mit Manganoxyd oder Mangansuperoxyd geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt. Oder es wird Aetzbaryt mit chlorsaurem Kali geschmolzen und fein gepulverter Braunstein hinzugefügt. Das entstandene Chlorkalium wird aus der Schmelze durch Wasser entfernt [1]). Neuerdings hat Hr. E. Fleischer [2]) eine Methode zur Darstellung eines schönen Products angegeben. Fällt man eine grüne Lösung von mangansaurem Kali in der Siedhitze mit Chlorbarium, so scheidet sich ein körniger, aber unkrystallinischer Niederschlag von violetter, fast blauer Farbe ab. Derselbe ist leicht auszuwaschen. Er verblasst beim Trocknen; bei dunkler Rothgluth ist er fast weiss. Erhitzt man dann aber stärker unter Luftzutritt oder mit der Oxydationsflamme, so wird er vollständig grün; bei noch weiterem Erhitzen geht er in ein schönes Grünblau über, bis er endlich in hoher Hitze durch Reduction der Mangansäure eine schmutzig graubraune Masse bildet.

Der Niederschlag, welchen man durch Fällen einer Lösung von übermangansaurem Kali mit Chlorbarium erhält, liefert unter keinen Umständen ein grünes Präparat. Das mit mangansaurem Kali erhaltene Barytgrün ist weit schöner, als das nach den beiden oben angegebenen, von Wöhler, Schafarik, Rosenstiehl herrührenden Methoden. Am schönsten ist die blaugrüne Verbindung, welche die Farbe mancher Papageyfedern zeigt. Die Entstehung derselben ist von der Alkalinität der Masse abhängig. Auch ist die Temperatur, die eine helle Rothgluth nicht übersteigen darf, von Einfluss. Sowohl der mangansaure als auch der übermangansaure Baryt, mit 20 p. C. Barythydrat gemischt, liefern beim Rothglühen stets die blaugrüne Farbe. Diese Barytfarben zeichnen sich durch grosse Widerstandskraft aus. Schwefelsäure kann stundenlang bei gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung sein, ehe die Farbe zersetzt wird. Auch kochende Potasche wirkt fast gar nicht ein. Am feurigsten sind die Farben auf Stein, namentlich auf Kalk, weshalb sie sich besonders zur Frescomalerei eignen dürften.

In dem Theile seines Berichts über die chemischen Producte auf der Londoner Weltausstellung im Jahre 1862, der von der Industrie der Barytverbindungen handelt, drückt Hr. A. W. Hofmann die Hoffnung aus, dass den vereinzelten Versuchen, in die Glasfabrikation den Baryt, besonders als Substitut für das theure Bleioxyd, einzuführen, im

---

[1]) Dies ist das von Hrn. Rosenstiehl angegebene Verfahren. Nach ihm führt das Bariummangangrün auch den Namen Rosenstiehl's Grün, der sogar in *Vert tige de rose* verwälscht worden ist.

[2]) Fleischer, Deutsche Industriezeitung 1874, Nro. 3.

Laufe der nächsten Dekade Unternehmungen von durchschlagendem Erfolg folgen mögen. Wir können nach Ablauf dieser Periode constatiren, dass man in dieser Richtung nicht unthätig gewesen ist. Es ist schon früher auf die Fabrikation von Barytglas hier und da die Aufmerksamkeit gelenkt worden, so von Berthier im Jahre 1830, von Baudrimont und Pelouze (1833), von Bontemps; Döbereiner hat auch ein Cölestinglas hergestellt. In neuerer Zeit theilt Hr. Jeanne in Paris [1]) mit, dass er zur Darstellung von Fenster- und Flaschenglas schwefelsauren Baryt in erheblicher Menge verwende. Der Baryt ersetzt hier einen Theil des Natrons. Die barythaltigen Gläser bilden ein glänzendes Material, schmelzen leichter als die mit schwefelsaurem Natron allein dargestellten, und sind, weil sie weniger Alkali enthalten, billiger. Die Sätze zu den von Jeanne angefertigten Gläsern enthalten z. B.

Schwefelsauren Baryt	100	100	100	100
Schwefelsaures Natron	35	26·6	12	200
Sand	100	83	66	55
Coke- oder Holzkohlenpulver	6·1	9·6	5·1	8·2
Kaolin	2	4	5·3	6·6
Kalkhydrat	1	—	1	—
Kohlensauren Kalk	—	1·6	—	1·6

Durch den Zusatz von Kaolin wird die Härte des Glases erhöht.

Umfassende Versuche zur Darstellung von Barytglas sind von Hrn. E. Benrath [2]), Director der Glashütte Lisette bei Dorpat, angestellt worden. Es ist bemerkenswerth, dass der Baryt sowohl als Vertreter von Alkali als auch als alkalische Erde in das Glas eingeführt ist. Döbereiner hat den Baryt als Vertreter von Kalk, also an der ihm gebührenden Stelle, dem Glase einverleibt. Dasselbe geschah auf zwei Glashütten bei Valenciennes, welche durch Zufall oder aus Unkenntniss Schwerspath verschmolzen. Später ist der Baryt fast durchgängig als Vertreter des Alkalis aufgefasst worden, wie es bei den oben erwähnten Jeanne'schen Gläsern der Fall ist. So sagt Péligot in seinen *Leçons sur l'art de la verrerie*, das künstliche Bariumcarbonat könne die Potasche oder Soda mit Vortheil ersetzen. Hr. Benrath hat nun die Verwendbarkeit des Baryts zur Glasfabrikation und die Frage, ob er dabei als Alkali aufzufassen sei, systematisch geprüft. Aus seinen interessanten Versuchen [3]) geht das Folgende hervor. Alkali-Barytgläser, die in ihrer Zusammensetzung guten Alkali-Kalkgläsern entsprechen, lassen sich sowohl aus den entsprechenden Carbonaten, als auch aus den Sulfaten

---

[1]) Jeanne, Monit. scientif. 1868, 1042; Wagn. Jahresber. 1868, 369. [2]) Benrath, Dingl. pol. J. CCII, 422. [3]) Ausführlich mitgetheilt in H. E. Benrath's „Beiträge zur Chemie d. Glases". Dorpater Doctordissertation, 1871.

ohne Schwierigkeit herstellen. Sie zeichnen sich jenen gegenüber durch höheres Volumgewicht, leichtere Schmelzbarkeit und grösseren Glanz aus, und sie stehen in Bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien etwa in der Mitte zwischen guten Kalk- und Bleigläsern. Wird in den Zusammensetzungsformeln der Gläser Baryt auch an die Stelle von Alkali gesetzt, so wird das Glas schwerflüssig und bei zunehmendem Barytgehalt bald unschmelzbar, wie dies in erhöhtem Maasse auch bei den Kalkgläsern der Fall ist. Die Péligot'schen alkalifreien Baryt-Kalkgläser gehören einer ganz anderen Classe von Körpern an. Während gute alkalihaltige Gläser mehr oder weniger genau der Formel $RO, 3SiO_2$ (wo $R = M^{II} = 2M^{I}$ bedeutet) entsprechen, zeigen diese die Zusammensetzung $RO, 2SiO_2$ (wo RO Baryt und Kalk bedeutet). Diese alkalifreien Gläser haben ein sehr hohes Volumgewicht und leisten nur geringen Widerstand gegen Wasser und chemische Einwirkungen.

Hr. Benrath[1]) hat ferner in dem Krystallglas, einem Natron-Kalk-Bleisilicate, das Blei durch Baryt ersetzt. Er erhielt ein blankes, homogenes Glas, welches einen billigen Vertreter der leichteren Krystallglassorten bildet und vor den bleihaltigen Gläsern sich noch dadurch auszeichnet, dass es absolut unempfindlich gegen Rauch ist.

Es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass der Barytglasindustrie noch eine bedeutende Zukunft bevorsteht.

An diese Verwendungen der Barytsalze schliessen sich noch die Untersuchungen des Hrn. W. C. Newton[2]) über die Anwendung des Cyanbariums in der Cementstahlbereitung. Man weiss schon seit lange, besonders durch die Forschungen von Bunsen (1839), Stein (1851), R. Wagner, Saunderson (1859), Caron (1860) u. s. w., dass flüchtige Cyanverbindungen sehr kräftig cementiren, d. h. eine Kohlung des Stabeisens bewirken. Am besten bewährt sich als Cementirmittel das Cyanbarium, da es viel schwerer flüchtig ist als die Cyanalkalien und deshalb bei hoher Temperatur sehr nachhaltig wirkt. Hr. Newton reducirt Bariumcarbonat in einem Ofen bei Gegenwart von Kohle; es bildet sich Baryt, der sich nach und nach durch den Stickstoff der Luft in Cyanbarium verwandelt. Dieses kann lange Zeit hindurch wirksam sein; es genügt, in die Cementirkästen von Zeit zu Zeit etwas Holzkohle zu bringen.

---

[1]) Benrath, Wagn. Jahresber. 1872, 396. [2]) Newton, Rep. of patent inventions, Jan. 1862, 54.

Strontium.

Die technische Verwendung von Strontiumpräparaten ist wegen der Seltenheit der in der Natur vorkommenden Strontiumverbindungen und wegen ihrer grossen chemischen Aehnlichkeit mit den entsprechenden Bariumverbindungen nicht erheblich.

Immerhin ist der Verbrauch von salpetersaurem Strontian in der Artillerietechnik und Lustfeuerwerkerei zur Darstellung von rothbrennenden Pulversätzen kein geringer, so dass die Auffindung eines mächtigen Cölestinlagers bei Krzischkowitz in der Nähe von Ratibor vor einigen Jahren nicht ohne Wichtigkeit ist [1]). Man hatte seit Jahren dieses Lager in der Meinung, Kalkmergel oder gypshaltigen Mergel vor sich zu haben, mit gutem Erfolg zur Düngung der Felder benutzt, woraus hervorgeht, dass der schwefelsaure Strontian dieselbe Rolle in der Ackerkrume zu spielen und dieselbe günstige Wirkung auf das Wachsthum der Pflanzen zu äussern vermag, wie der schwefelsaure Kalk.

Einen Versuch, eine specifische Eigenschaft eines Strontiumsalzes für die Sodafabrikation nutzbar zu machen, hat Hr. A. Ungerer in Pforzheim gemacht [2]). Er verwendet an Stelle des schon mehrfach zur Zersetzung des Sulfats vorgeschlagenen Aetzbaryts Aetzstrontian. Das Natriumsulfat wird durch Umsetzung concentrirter Lösungen von Ammoniumsulfat und Kochsalz erhalten. Durch Eindampfen werden verschiedene Krystallisationen von Natriumsulfat und Salmiak erhalten. Aus der Lösung des ersteren wird durch Fällen mit Aetzstrontian reine kaustische Natronlauge gewonnen, welche leicht von dem Strontiumsulfat getrennt und in Soda umgewandelt werden kann. Aus dem vorhin erhaltenen Salmiak wird Ammoniumcarbonat gewonnen durch Zersetzung mit kohlensaurem Kalk oder dadurch, dass mit Kalk Ammoniak entwickelt wird und dazu Kohlensäure geleitet wird. Mit Hilfe der Lösung dieses Ammoniumcarbonats wird nun das Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat umgewandelt. Diese Umsetzung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, rascher bei gelinder Wärme, und das entstandene Ammoniumsulfat beeinträchtigt die Zersetzung nicht, weil Strontiumcarbonat durch kalte Lösungen von schwefelsauren Alkalien nicht in Strontiumsulfat umgewandelt wird. Es ist dies ja ein wesentlicher Unterschied von den entsprechenden Bariumsalzen. Auf Bariumsulfat wirken die kohlensauren Alkalien bei ge-

---

[1]) Nach den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins für die Rheinlande und Westfalen kommen vom Strontianit jährlich gegen 1000 Centner in den Handel. [2]) A. Ungerer, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 140.

wöhnlicher Temperatur nicht ein, im Gegentheil wird Bariumcarbonat durch Lösungen schwefelsaurer Alkalien in Bariumsulfat verwandelt.

Ungerer glüht nun den kohlensauren Strontian mit Kohle unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf im Flammofen und regenerirt so Aetzstrontian daraus, der von Neuem zur Zersetzung von Natriumsulfat benutzt wird, während das Ammoniumsulfat wiederum zur Umsetzung von Kochsalz in Sulfat dient. An Rohmaterial ist also, abgesehen von Fabrikationsverlusten an Strontian etc., nur Kochsalz und Kalk nöthig. Ungerer will nach diesem Verfahren arbeitend, gute Resultate erhalten haben.

Calcium.

Calciumverbindungen sind, wie am Eingange schon hervorgehoben wurde, in der Natur in reichlichster Menge verbreitet und sie finden eine sehr ausgedehnte technische Anwendung. Theils werden sie ohne Weiteres in unverändertem Zustande benutzt, theils erleiden sie eine nur mechanische Bearbeitung, theils werden sie zu Zwecken des Gebrauchs chemischen Processen unterworfen. Die Benutzung des kohlensauren Kalks als Marmor, Kalkspath, Doppelspath, Kreide, lithographischer Stein, des gebrannten Kalks, des Gypses in unverändertem und gebranntem Zustande ist so vielseitig und zugleich so allgemein bekannt, dass eine Aufzählung der verschiedenen Arten ihrer technischen Verwendung an dieser Stelle nicht erforderlich scheint. Ferner datirt die Verwendung der Calciumverbindungen in den Gewerben schon von so lange her und ist so ausgebildet, dass wir kaum erwarten können, während des Zeitraums der letzten zehn Jahre erheblichen neuen Anwendungen oder wesentlichen Verbesserungen in ihrer chemischen Verarbeitung zu begegnen. Indessen ist man, wie in allen anderen Gebieten der Technik, auch hier, in der Industrie des Kalks und der verwandten Körper, nicht müssig gewesen, sondern hat mit lebendigem Eifer mögliche Fortschritte erstrebt. Den Erfolg des Strebens sehen wir schon an dem zunehmenden Verbrauch und billigem Preise der in Rede stehenden Materialien.

Von allen Calciumverbindungen ist es das Calciumoxyd, der Kalk, welcher die ausgedehnteste Verwendung findet. Meistens gründet sich dieselbe darauf, dass der Kalk eine starke Base ist, welche überall leicht und billig zu beschaffen ist. Auch seine Eigenschaft, mit Kohlensäure und Schwefelsäure schwerlösliche Verbindungen zu bilden, so dass er durch diese Säuren leicht entfernt werden kann, ist von hohem Werth für seine technische Brauchbarkeit. Von seinen allgemeinsten und bekanntesten Anwendungen, der Bereitung von Mörtel und der Darstellung von Chlorkalk, ist in besonderen Abschnitten die Rede.

In freiem Zustande findet sich der Kalk in der Natur nicht vor. Er wird durch Erhitzen, „Brennen“, des kohlensauren Kalks erhalten. Diese Operation wird in der Regel in besonderen Oefen ausgeführt. In Bezug auf Construction und die Art des Betriebs haben diese Kalköfen während des verflossenen zehnjährigen Zeitraums nicht unwesentliche Verbesserungen erfahren [1]).

Sie sind entweder Oefen mit ununterbrochenem (continuirlichem) oder mit unterbrochenem (periodischem) Betrieb. Diese, welche man nach beendigtem Brennen erkalten lässt, finden an Orten, wo nur geringer Bedarf an Kalk ist, ihre Anwendung, die ersteren dort, wo fortdauernde Nachfrage gesichert ist. Ferner kann man in beiden Arten von Oefen das Brennen entweder dadurch bewerkstelligen, dass man den Kalkstein der Einwirkung einer grossen, von einer separat angelegten Feuerstätte ausgehenden Flamme aussetzt, wobei Brennmaterial und Kalk gar nicht mit einander in Berührung kommen, oder dadurch, dass man in dem Ofen abwechselnde Schichten von Kalkstein und einem Brennmaterial einträgt, das mit kleiner Flamme brennt, oder nur glüht, und durch die entwickelte Gluth den mit dem Brennmaterial in unmittelbarer Berührung stehenden Kalkstein gar brennt.

Von diesen beiden Gesichtspunkten aus kann man vier Arten von Kalköfen unterscheiden:

1) Oefen zu periodischem Betrieb mit grosser Flamme;
2) Oefen zu periodischem Betrieb mit kleiner Flamme;
3) Oefen zu continuirlichem Betrieb mit kleiner Flamme;
4) Oefen zu continuirlichem Betrieb mit grosser Flamme.

Die Oefen der ersten Art haben meist einen inneren Ofenraum von ellipsoidischer Form und sind häufig mit einem Rost versehen, oft auch ermangeln sie eines solchen. Will man den Ofen in Thätigkeit setzen, so baut man zunächst aus grösseren Kalksteinen ein spitzbogenartiges Gewölbe, welches als Feuerraum dient. Auf dieses Gewölbe schüttet man durch die Gicht die übrigen Kalksteine, bis der Ofenschacht ausgefüllt ist. Durch die Heizöffnung wird nun ein leicht entzündliches Brennmaterial, Reisig u. dgl., gebracht und angezündet. Dadurch wird der Ofen allmählich angewärmt, so dass ein Zerbersten der das Gewölbe bildenden Steine vermieden wird. Nach und nach giebt man stärkere Hitze, der Russ an den Steinen verschwindet, und wenn sie als eine weissglühende lockere Masse erscheinen, ist der Brand beendigt. Das Volum hat dabei um $^1/_6$ abgenommen. Wenn der Ofen zur Kohlenfeuerung bestimmt ist, so befindet sich unter der

[1]) Interessante Details giebt die Schrift: Der Kalkwerkbetrieb Sachsens und die Ursachen der verschiedenen Kalkpreise in Sachsen. Von G. Wunder, Herbrig u. Coulitz. Leipzig 1867. Vergl. auch Wagn. Jahresber. 1867, 391.

Feuergasse ein Rost. Grössere Oefen haben nicht ein, sondern mehrere, meist vier, Schürlöcher, und es werden dann mehrere Feuergewölbe gebaut, wodurch natürlich die Flamme besser vertheilt wird. Das den Ofen bedeckende Gewölbe enthält eine Anzahl verschliessbarer Oeffnungen, wodurch der Zug regulirt werden kann. Bisweilen wird dieser noch durch Anbringung einer Esse vermehrt. In der Mitte des Ofens ist in der Regel ein Stück Holz eingesetzt, durch dessen Verbrennung nachher eine Höhlung entsteht, welche der besseren Vertheilung der Flamme und der Vergrösserung des Zuges förderlich ist.

Es leuchtet ein, dass der Aufwand an Brennmaterial bei diesen Oefen ein beträchtlicher ist. Man kann zwar grosse Steine brennen, aber die Steine können nicht eingeschüttet, sondern müssen eingesetzt werden und für die Arbeiter ist es im hohen Grade lästig, bei einer neuen Beschickung die Steine einzusetzen, bevor der ausgeleerte Ofen völlig erkaltet ist. Das vollständige Erkaltenlassen aber würde, da der Ofen geschlossen und überwölbt ist, beträchtlichen Zeitverlust verursachen.

Die Oefen zu periodischem Betriebe mit kleiner Flamme haben einen inneren Ofenraum von der Form eines Ellipsoids oder eines umgekehrten abgestumpften Kegels. Nachdem auf der Sohle des Ofens ein Holzfeuer angezündet ist, giebt man abwechselnd Schichten von Stein- oder Braunkohle und Kalkstein auf, bis der Ofen gefüllt ist. Die Ausleerung des Ofens geschieht durch Ziehöffnungen an der Sohle. Diese Oefen bieten gegenüber den periodisch mit grosser Flamme arbeitenden Oefen den Nachtheil, dass in ihnen wie in allen Oefen mit kleiner Flamme der Kalk mit dem Brennmaterial und der Asche desselben in unmittelbare Berührung kommt, und dass sie die Verwendung kleinerer Kalksteine erfordern, also etwas geringeren Kalk liefern. Auf der anderen Seite arbeiten sie schneller und billiger, sie verlangen nicht so viel Brennmaterial als die periodischen Oefen mit grosser Flamme.

Die Oefen zu continuirlichem Betriebe mit kleiner Flamme sind im Inneren in der Regel trichter- oder kesselförmig, nach oben sich erweiternd. Die Beschickung erfolgt wie bei der eben beschriebenen Art. Wenn jedoch die Gluth bis an die im oberen Theil des Ofenraums befindlichen Schichten vordringt, wird nur ein Theil des im unteren Raum angesammelten gut gebrannten Kalks durch die an der Sohle angebrachten Ziehöffnungen herausgezogen. Durch die obere Ofenöffnung werden dann neue Schichten von Brennmaterial und Kalkstein aufgegeben. Vor den Ziehöffnungen sind in der Regel Roste angebracht. Wenn der Kalk diese passirt, so wird die Asche des Brennmaterials, der sich Kalkstaub beimengt, die sogenannte Kalkasche von dem Stückkalk getrennt.

Von den Oefen mit ununterbrochenem Brande und grosser Flamme

erfreut sich der Rüdersdorfer einer grossen Beliebtheit. Der Schacht besteht aus einer doppelten Mauer von feuerfesten Steinen. Der Zwischenraum zwischen beiden Mauern ist mit Asche, Bauschutt u. dgl. angefüllt. Dadurch wird die Hitze besser zusammengehalten. Während des Brennens ist der untere Raum des Schachtes mit gargebranntem Kalk angefüllt, der von Zeit zu Zeit durch Zugöffnungen, die sich dicht über der Schachtsohle befinden, entfernt wird. In einer Höhe, in welcher innerhalb des Schachtes sich noch gargebrannter Kalk befindet (in Rüdersdorf etwa 4 Meter über der Schachtsohle), sind Feuerungen (drei bis fünf) für Holz oder Torf angebracht, die mit Rost und Aschenfall versehen sind. Die Flamme gelangt in den Schacht durch eine seitliche Oeffnung desselben. Der Schacht ist vollständig mit Kalkstein gefüllt, ja auf die Gicht ist noch ein hoher Kegel von Kalkstein aufgethürmt. Im Verhältniss, als der gare Kalk unten ausgezogen wird, bringt man auf die Gicht einen neuen Kegel von Kalkstein. Das Brennen dauert so lange, als der Ofen es aushält. Wenn der Ofen in Gang gebracht wird, so wird im Schachte selbst ein Holzfeuer angemacht. Ueber dem Holzstoss ist Kalkstein bis zu den Oeffnungen, durch welche die Flamme von den Feuerstellen her kommen soll, aufgeschüttet. Nach Verbrennung des Holzes ist der Ofen genügend angewärmt; er wird dann ganz mit Kalkstein angefüllt und die Flamme der Feuerherde tritt in Wirksamkeit.

Die Oefen mit grosser Flamme haben manche Vortheile gegenüber denen mit kleiner Flamme. Dadurch, dass der Kalkstein nicht mit dem Brennmaterial in Berührung kommt, ist es unmöglich gemacht, dass der Kalk mit Asche verunreinigt, oder gar damit zusammengeschmolzen ist, was natürlich seine Qualität verringert. Die Hitze kann sorgfältiger regulirt werden und in Folge dessen ein gleichmässigeres Durchbrennen des Kalks erreicht werden. Deshalb kann der Kalkstein auch in grösseren Stücken angewendet werden, was sowohl das bei den Oefen mit kleiner Flamme nothwendige Zerkleinern überflüssig macht, als auch insofern von Bedeutung ist, dass grosse Stücke beim Aufbewahren der Einwirkung der Luft besser widerstehen als kleine.

Von grosser Wichtigkeit ist die Kalkbrennerei für die Zuckerfabrikation, da hier nicht nur ein besonders reiner Aetzkalk, sondern auch möglichst reine Kohlensäure verlangt wird. Als letztere strebte man die beim Kalkbrennen entwickelte zu verwenden. Die Zuckersiedereien mussten das beste Brennmaterial verwenden, da durch geringe Sorten Kohle oder Torf nur zu leicht ein schlechtes Product erzeugt wird. Der Preis des Kalks ist, da das Rohproduct stets nur einen sehr geringen Werth hat, abhängig von dem Preise und der Qualität des Brennstoffs. Ersparniss an Brennmaterial bei guter Qualität der Waare ist daher das Ziel der Kalkbrennerei. Dies wird nach

den Vorschlägen der Herren Hans Siemens[1]) und Steinmann[2]) durch Einführung der Gasfeuerung erreicht, welche noch mehrere Uebelstände beseitigen soll. Denn sie gestattet die Anwendung eines jeden Brennstoffs, mit einziger Ausnahme stark backender Steinkohle. Die Rauchverzehrung ist eine vollständige; auf 100 Theile Aetzkalk werden nur 25 bis 40 Theile Brennmaterial erfordert, während Oefen mit directer Feuerung 60 bis 100 Theile consumiren; die Nachbarschaft wird bei Gasfeuerung in keiner Weise belästigt; das gewonnene Product ist vollkommen frei von Asche und Schlacke u. s. m. Das Gas wird in zweckmässig construirten Generatoren entwickelt und durch seitliche Oeffnungen in den Kalkofenschacht geleitet. Bei der Benutzung des Ofens wird zunächst Kalkstein bis zur halben Gichthöhe eingefüllt und dann ein Vorfeuer von Holz angezündet. Während dies verbrennt, werden die Generatoren in Gang gesetzt. Sobald das Gas einströmt, werden die bisher zur Unterhaltung der Verbrennung des Holzes ein wenig geöffneten Fallthüren, die sich am untersten Theil des Ofens befinden und durch welche der gargebrannte Kalk herausgezogen wird, vollständig geschlossen. Diese Fallthüren sind mit Oeffnungen versehen, durch welche die Verbrennungsluft eindringt, die, indem sie den im unteren Theil des Schachtes befindlichen glühenden Kalk passirt, auf die gleiche Temperatur gebracht wird und wenn sie sich mit dem Gase mischt, eine energische Verbrennung desselben vollzieht, während sie beim Durchstreichen durch den glühenden garen Kalk diesen abkühlt. Das erste Kalkziehen findet spätestens zwei Stunden nach Zulassung des Gases statt und wird von da an in Pausen von nicht unter $1^1/_2$, nicht über 3 Stunden wiederholt. Nach jedem Zug wird die Gicht wieder sofort mit Kalkstein angefüllt. Im oberen Theil der Gicht unterhalb eines grossen Windfanges, der auch die Thür zur Beschickung der Gicht enthält, setzt die Kohlensäureleitung an, welche unter Einschaltung eines Laveurs oder Wasserwäschers mit einer doppelt wirkenden Pumpe verbunden ist. Man gewinnt das Kohlensäuregas in einer Concentration von 19 Proc. — Für weitere Details verweisen wir auf die oben citirte Abhandlung[3]).

Um reine Kohlensäure für Rübenzuckerfabriken zu erzeugen, sind Kalköfen construirt worden, in denen Kalkstein unter Darüberleiten von Wasserdampf zersetzt wird; so von den Herren Meschelynk und Lionnet[4]), später von Hrn. Sebor[5]). Es ist bekannt, dass Calciumcarbonat, bei Luftabschluss erhitzt, seine Kohlensäure nicht entlässt.

---

[1]) Vergl. Cech: Zur Kritik des Siemens'schen (Steinmann'schen) Kalkofens mit Gasfeuerung. Dingl. pol. J. CC, 144. [2]) Ferd. Steinmann, Polyt. Centralbl. 1870, 1426; Wagn. Jahresber. 1870, 327., [3]) Vergl. auch Cech: Notizen über Steinmann's Kalkofen mit Gasfeuerung. Dingl. pol. J. CXCVIII, 501. [4]) Wagn. Jahresber. 1860, 351. [5]) Fr. Sebor, Deutsche Industrieztg. 1866, 448.

und dass gleiche Quantitäten Calciumcarbonat in derselben Zeit verschiedene Mengen Kohlensäure abgeben, wenn beim Glühen über die eine Wasserdampf, über die andere Luft geleitet wird, und zwar wird das Austreiben der Kohlensäure bei Anwendung von Wasserdampf (vielleicht nur in Folge der grösseren Geschwindigkeit des Dampfstroms) befördert. Der Ofen von Sebor soll ein Gas von 95 bis 96 p. C. reiner Kohlensäure liefern.

Seit einigen Jahren findet der Ringofen von Hoffmann und Licht häufige Anwendung zum Brennen von Kalk. Bei demselben ist die Ausnutzung der Hitze möglichst weit getrieben, so dass eine bedeutende Brennmaterialersparniss ermöglicht ist. Der Ofen ist ursprünglich als Ziegelofen construirt, wird auch von der Ziegelbrennerei hauptsächlich benutzt; er dient jedoch auch zum Brennen von Töpferwaaren, von Kalk und Cement.

Von grösstem Einfluss auf die Qualität des Kalks ist neben der Art und Weise des Brennens, bei welchem besonders die unmittelbare Berührung des Steins mit dem Brennmaterial von Nachtheil sein kann, in erster Linie die chemische Zusammensetzung des zum Brennen benutzten Kalksteins. Es ist aber keineswegs immer der Kalkgehalt des gebrannten Products dem Kalkgehalt des Rohmaterials proportional. Die dolomitischen Kalksteine verlieren beim Brennen ja nicht allein die mit dem Kalk, sondern auch die mit der Magnesia verbundene Kohlensäure. Da sie somit einen grösseren Gewichtsverlust erleiden, so kann ein dolomitischer Kalkstein, der an Kalk ärmer ist, als ein anderer, der kein Magnesiumcarbonat enthält, ein an Kalk reicheres Product liefern, als der letztere. Bei der Werthbestimmung des Kalks ist noch in Betracht zu ziehen, dass der Kalk eine so mannigfache Verwendung erfährt, und dass daher dieselbe Kalksorte zu verschiedenen Zwecken in mehr oder minder hohem Grade geeignet sein kann. Eine Beimengung von 10 oder mehr Procent an Magnesia liefert beim Anmachen mit Wasser einen „mageren“ Kalk. Er ist zur Sodafabrikation durchaus untauglich und wird zur Mörtelbereitung, da er nur einen geringen Zusatz von Sand verträgt, nicht gern verwendet; dagegen erhöht ein Magnesiagehalt die hydraulischen Eigenschaften des Mörtels. Ein solcher Kalk eignet sich daher vorzüglich zur Herstellung von Wasserbauten. Zu demselben Zwecke ist eine Beimengung von Silicaten erwünscht, welche sonst die Güte des Kalks sehr beeinträchtigen. Wenn der Kalk durch grösseren oder geringeren Eisengehalt gelb oder grau gefärbt ist, so kann er nicht zum Weissen und Abputzen der Häuser dienen, während für landwirthschaftliche Zwecke ein Eisengehalt nicht schädlich ist, und, wenn der Kalk als Zuschlag im Hochofen dienen soll, sogar gern gesehen wird.

Je weniger Silicate und Thonerde ein Kalk enthält, um so feuerbeständiger ist er. Aus Blöcken von reinem Aetzkalk hat zuerst

H. Ste.-Claire Deville Schmelztiegel angefertigt. Es wird bei ihrer Anwendung die Einführung von Kohlenstoff und Silicium in Metalle vollständig vermieden. Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, wurden darin geschmolzen und reiner und geschmeidiger erhalten, als wenn sie in Thontiegeln geschmolzen waren. Für grosse Tiegel waren aber nur schwierig grössere Kalkblöcke ohne Risse zu erhalten, und viele Tiegel zerbrachen bei der Anfertigung. Mit Kalk ausgefütterte Thontiegel erwiesen sich als durchaus untauglich, da bei hoher Temperatur die Thonerde auf den Kalk einwirkt und damit zusammenschmilzt. Es ist daher als ein Fortschritt in dieser Beziehung zu bezeichnen, dass es Hrn. D. Forbes[1]) gelungen ist, Kalktiegel in beliebiger Grösse herzustellen. Ein Thontiegel wird mit Lampenruss gefüllt, der unter starkem Druck darin gut zusammengestampft wird. Dann wird der mittlere Theil herausgeschnitten, so dass nur eine ½ Linie dünne Schicht an der Tiegelwand haften bleibt. Diese wird mit einer Glasstange so lange gerieben, bis sie glänzend erscheint. Sodann wird der Tiegel mit fein gepulvertem Aetzkalk angefüllt, der wieder fest eingestampft und in der Mitte ausgeschnitten wird; oder das Kalkpulver wird um einen centralen Kern von der Grösse des inneren Tiegelraums festgestampft. Dieses Kalkfutter bildet nach dem Erhitzen einen starken compacten Tiegel, dessen Einwirkung auf den Thontiegel durch die Zwischenschicht von Lampenruss gehindert wird. In ähnlicher Weise kann man die Tiegel mit Magnesia- oder Thonerdepulver ausfüttern. (Vergl. Caron's Magnesiatiegel, S. 556.) Die Kalktiegel dienen, was erwähnenswerth ist, auch zum Umschmelzen und Feinen des Platins nach der Schmelzmethode von Ste.-Claire Deville und Debray. Alle Unreinigkeiten des Platins, wie Silicium, Eisen, Kupfer etc., werden dabei in schmelzbare Verbindungen verwandelt, welche sich in die poröse Masse des Tiegels hineinziehen.

Die Unschmelzbarkeit des Kalks hat noch zu einer interessanten Anwendung Anlass gegeben. Die Flamme, welche durch Verbrennen von zwei Volum Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff entsteht, die Knallgas- oder Hydro-Oxygen-Gasflamme erzeugt bekanntlich eine solche Hitze, dass Platin darin mit Leichtigkeit schmilzt. Ein dieser Flamme ausgesetzter Cylinder aus Aetzkalk bringt dadurch, dass er bis zur höchsten Weissgluth erhitzt wird, eine immense Lichtentwickelung hervor. Dieses unter dem Namen Drummond'sches Kalklicht, Siderallicht, bekannte Licht ist seit Drummond, der es zuerst als Signallicht anwandte, oft mit grossem Eifer gepriesen und ebenso oft wieder in Vergessenheit gerathen. Zur Beleuchtung von Städten erwies sich das Licht als ungeeignet, selbst die Einführung desselben

---

[1]) D. Forbes, Chem. News 1867, 2; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 383; Wagn. Jahresber. 1867, 387.

als Signal auf Leuchtthürmen hat mit den hohen Kosten der Darstellung des Sauerstoffs zu kämpfen. Nach einem Bericht von Faraday hat es auf einigen Leuchtthürmen Anwendung gefunden [1]). Derselbe theilt mit, dass acht Knallgasflammen, die in einer Horizontalebene liegen, ihr Licht auf ein achtflächiges Kalkprisma von $3^3/_8$ Zoll Durchmesser und 16 Zoll Länge richten. Durch ein Uhrwerk wird das Prisma um einen Zoll in der Stunde gehoben. In 12 Stunden werden 248 Cubikfuss Sauerstoff und 312 Cubikfuss Wasserstoff verbraucht.

Im amerikanischen Secessionskriege machte die Unionsarmee bei der Belagerung einiger Forts vielfach Anwendung von dem Kalklicht. Heute wird es zur Darstellung von Nebelbildern (*dissolving views*) von mikroskopischen Objecten, bei dem Gebrauch der Laterna magica benutzt. In der Mehrzahl der Fälle wird der Aetzkalkcylinder durch Stifte aus gebrannter Magnesia ersetzt. (Vgl. Seite 553) [2]).

Nächst dem Calciumcarbonat und Kalk ist es das Calciumsulfat, der Gyps, welcher von allen Calciumverbindungen die ausgedehnteste technische Anwendung erfährt. Das Calciumsulfat kommt in der Natur in zwei Formen vor, wasserfrei als Anhydrit, wasserhaltig als Gyps $CaSO_4 + 2\,H_2O$. Bei einer Temperatur von 110° bis 120° verliert gepulverter Gyps sein Wasser vollständig. Dieser gebraunte Gyps nimmt die beiden Molecule Wasser wieder auf und erstarrt dabei. Auf dieser Eigenschaft beruht die Mehrzahl der Anwendungen des Gypses.

Im Grossen brennt man den Gyps in Gypsöfen. Dies geschieht nie mit „kleiner Flamme“, weil, wenn der Gyps mit dem Brennmaterial in unmittelbarer Berührung ist, derselbe oberflächlich zu Schwefelcalcium reducirt wird. Während beim Kalkbrennen lebhafte Glühhitze erforderlich ist, reicht beim Gypsbrennen eine weit niedrigere Temperatur hin, ja wenn dieselbe 204° übersteigt, so wird der Gyps todt gebrannt, d. h. er vermag nicht mehr, mit Wasser angerührt, einen rasch erhärtenden Brei zu bilden.

Nach den Arbeiten des Hrn. Fr. Schott [3]) indessen ist das, was man bisher todtgebrannten Gyps nannte, nur scheintodter Gyps, der nach einiger Zeit zu neuem Leben erwacht. Eine auf die Dauer gegen Wasser indifferente Modification des Gypses existirt nicht. Beim Erhitzen des Gypses über den Punkt hinaus, bei welchem er sein Wasser vollständig abgiebt, beginnt eine Sinterung desselben, wodurch er dichter wird. In Folge davon legt er sich in einen gegebenen Raum dichter und vollkommener ein, als ungeglühter Gyps. Neben dieser Erscheinung zeigt er eine zunehmende Trägheit in der Aufnahme des Hydratwassers. Beide Erscheinungen steigern sich mit wachsender Temperatur, bis der Gyps bei 400 bis 500° in eine hydraulische Modi-

[1]) Wagn. Jahresber. 1864, 685. [2]) Vergl. ferner in diesem Bericht: Oppenheim, Sauerstoff, S. 14; Wasserstoff, S. 28. [3]) Schott, Dingl. pol. J. CCII, 52 und 355.

fication, übergeht. Diese bindet das Wasser in geringerer Menge, als gewöhnlich gebrannter Gyps, ungleich langsamer, erst nach Verlauf von Wochen, während das Erhärtungsproduct grössere Dichte, grössere Schwere, als gewöhnlicher Gypsguss und ein anderes Ansehen annimmt. Es ist alabasterartig durchscheinend, nicht erdig matt, sondern zeigt einen leichten Glanz. Nach dem Erhärten verhält sich der hydraulische Gyps, wenn er wieder bei 150° entwässert ist, wie gewöhnlicher. Aus den Schott'schen Versuchen geht hervor, dass der Gyps bei 170 bis 200° sein Wasser vollständig verloren hat; die Temperatur, bei welcher der Gyps aufhört, mit Wasser rasch zu erstarren, liegt nach demselben Chemiker gegen 300°; nach einer Arbeit des Hrn. Zeidler[1]) über die Entwässerung des Gypses bei 200 bis 240°. Man kann so folgende fünf Zustände des Calciumsulfats unterscheiden:

1) krystallisirter wasserhaltiger Gyps (wie der natürliche) mit 20·93 Proc. Hydratwasser;
2) dreiviertel entwässerter mit 4·27 Proc. Hydratwasser. Derselbe erstarrt mit Wasser rasch; er wird gewöhnlich von den Bildgiessern angewendet;
3) völlig entwässerter; die Temperatur hat dabei 200° nicht überstiegen; derselbe erstarrt ebenfalls rasch mit Wasser;
4) Anhydrit; nimmt das Wasser langsam erst nach längerer Zeit auf; aber nicht hydraulisch;
5) bei 400 bis 500°, beziehungsweise Rothgluth; gebrannter Gyps oder Anhydrit; nimmt ebenfalls das Wasser langsam auf, erhärtet aber hydraulisch[2]).

Dieser hydraulische Gyps eignet sich ausser zu Cement (vgl. den Art. Mörtel und Cement) auch trefflich zu Stuck, zur Herstellung kleiner Utensilien und dürfte auch den Bildgiessern zu empfehlen sein.

Das Erhärten des gewöhnlich gebrannten Gypses kann verzögert werden. Es ist dies nicht ohne Wichtigkeit, wenn man bedenkt, dass man oft kaum eine Minute Zeit hat, um den Gypsteig zu formen und zu Kitt verwenden zu können. Hr. C. Puscher[3]) in Nürnberg hat diesem Uebelstande nun dadurch abgeholfen, dass er dem gebrannten gepulverten Gypse 2 bis 4 p.C. fein gepulverte Eibischwurzel (Althaeawurzel) zufügt und die innige Mischung mit 40 p.C. Wasser zum Teige knetet. Durch den grossen Gehalt der Eibischwurzel an Pflanzenschleim (50 p.C.) erhält man eine dem fetten Thone gleichende Masse, die erst nach einer Stunde zu erhärten beginnt und nach dem Trocknen so zähe und fest ist, dass sie sich feilen, schneiden, drehen und bohren lässt. Sie gestattet daher eine sehr vielseitige Verwendung. Zu Gypsformen, Kitt, zu allerlei kleinen Gegenständen,

---

1) Zeidler, Dingl. pol. J. CLXXX, 471. 2) Vergl. damit die Resultate, welche Hr. Landrin kürzlich, Compt. rend. LXXIX, 231, veröffentlicht hat. 3) Puscher, Dingl. pol. J. CLXXXXI, 344.

wie Messergriffe, Dominosteine, Dosen, Schmucksachen u. s. w., wird sie vortheilhaft verarbeitet. Ein Gemenge von Gyps mit 8 Procent gepulverter Eibischwurzel verzögert das Hartwerden noch längere Zeit und erhöht die Zähigkeit der Masse. Sie lässt sich mit der Nudelwalze auf Glasflächen zu grossen und dünnen Platten auswalzen, die beim Trocknen niemals springen, sich leicht vom Glase ablösen und schon durch Reiben Politur annehmen. Sie können gefärbt werden und durch Tränken mit Leinölfirniss und Lackiren wasserdicht gemacht werden. Es liegt auf der Hand, dass ein derartiger Gyps der mannichfachsten Anwendung fähig ist.

Es gieht auch Mittel, das Erstarren des Gypses zu beschleunigen. Unter den Salzlösungen, welche diese Wirkung ausüben, steht eine Lösung von Kaliumsulfat obenan. Es ist eine schon seit lange gemachte Erfahrung, dass die Lösungen verschiedener Salze, namentlich der alkalischen, mit ungebranntem Gyps gestehen. Wird ein Gemenge von gleichen Theilen gepulverten Marienglases und neutralen schwefelsauren Kalis mit Wasser angerührt, so erstarrt die Masse rascher, als gebrannter Gyps bei gewöhnlicher Behandlung. Nach Versuchen des Hrn. Schott sen.[1]) wirkt schwefelsaures Kali auf gebrannten Gyps, wenn die Körper zu gleichen Gewichtstheilen gemischt und mit weniger als dem gleichen Gewicht Wasser angerührt werden, so sehr das Erstarren beschleunigend, dass die Masse nicht ausgegossen werden kann. Ebenso erfolgt augenblickliches Festwerden, wenn gebrannter Gyps mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumsulfat angemacht wird. Etwas langsamer, aber immer noch rascher als Gyps allein mit Wasser, erstarrt die Mischung beim Anmachen mit 3, 4, 5, selbst mit 6 Gewichtstheilen Wasser. Derart angefertigte Gypsgüsse sollen nicht das kalte, kreidige Ansehen des gewöhnlichen Gypses zeigen, sondern hübsch perlmutterartig und atlasglänzend aussehen. Nach Hrn. Schott ist, wie schon L. Gmelin vermuthet hat, eine Doppelverbindung von Calciumsulfat und Kaliumsulfat entstanden, welcher die Formel $CaSO_4, K_2SO_4, H_2O$ zukommt. Eine Lösung von Natriumsulfat verhält sich indifferent gegen Gyps. Eine erhebliche Anwendung zum Giessen von Kunstwerken scheint weder die Puscher'sche Gypsmasse noch das Gemisch von Kaliumsulfat und Gyps gefunden zu haben. Es ist sehr zu wünschen, die Gypsgüsse durch leicht anwendbare Mittel insoweit widerstandsfähiger zu machen, dass sie nasse Reinigung von Staub, Schmutz u. s. w. vertragen. Man hat manche Anläufe dazu gemacht. Gebräuchlich ist es noch immer, die Gypsgüsse mit geschmolzener Stearinsäure zu überpinseln, zu enkaustiren, und sie sodann in einem geschlossenen Raume auf die Temperatur zu bringen, deren die Stearinsäure zum Schmelzen bedarf, damit

[1]) Schott, d. Aelt., Dingl. pol. J. CXCVI, 357.

diese gleichmässig in den Gyps eindringe. Es kommt hierbei natürlich wesentlich auf die richtige Regulirung der Temperatur an; ein Zuwenig giebt nicht den gewünschten Effect, ein Zuviel verursacht, dass die Gypsfiguren gelb und braun werden. Es ist die Menge Stearin, welche bei diesem Tränken erforderlich ist, nicht unbeträchtlich. Es ist daher einfacher und sparsamer, nach dem Vorschlage des Hrn. Wiederhold[1]) zu operiren. Danach sind 1 bis 2 Gewthle. Stearinsäure in 10 Gewthln. Petroleumäther zu lösen, mit welcher Lösung man die Gypsgegenstände tränkt. Nach dem Verdunsten des Petroleums werden die Gegenstände leicht abgerieben, wodurch sie einen glänzenden Ton annehmen. Es ist auch eine Auflösung von Wachs in Schwefelkohlenstoff zu gleichem Zweck in Vorschlag gebracht worden. Wir wollen absehen von Versuchen, Borax, Alaun, Leim, Wasserglas und andere Körper, von denen keiner dem Zwecke völlig entsprach, zum Härten der Gypsgüsse zu verwenden und nur noch eines Verfahrens erwähnen, welches die Frucht langjähriger Versuche der Herren Bildhauer Knaur und Prof. W. Knop[2]) in Leipzig ist. Das Verfahren beruht auf der Anwendung eines Gemisches von Kaliwasserglas mit einer Eiweisssubstanz, welche letztere mit Kalk einen harten festen Kitt bildet, der durch das Wasserglas noch fester wird. Mit Wasserglas allein können Gypsgegenstände nicht imprägnirt werden. Gyps mit Wasserglaslösung geräth sogleich ins Stocken und die Flüssigkeit kann nicht eindringen. Beim Trocknen wittert Alkalisulfat in grosser Menge aus. Man bereitet sich folgende Mischung. Zunächst schüttelt man geronnene und abgerahmte Milch einige Zeit für sich, giesst dann eine beliebige Menge in ein Glas und setzt tropfenweise unter starkem Rühren oder Mischen mit einem Pinsel so viel einer Lösung von 1 Gewthl. Aetzkali in 5 Gewthln. Wasser zu, bis alles Casein wieder gelöst ist und die Mischung eine flockenlose trübe, aber ungefärbte Flüssigkeit bildet, der man etwa ein Viertel Kaliwasserglaslösung zusetzt. Diese Mischung, die man unmittelbar vor dem Gebrauche bereitet, wird auf den Gypsgegenstand mittelst ganz reiner Pinsel von Schweinsborsten rasch von oben nach unten aufgetragen. Man muss den Gegenstand einen oder mehrere Tage trocknen lassen und dann das Verfahren wiederholen, so oft, bis die Oberfläche die gewünschte Beschaffenheit zeigt. Die übrig bleibende Flüssigkeit verdirbt bald. Schwarze Stellen, die häufig unmittelbar nach dem Auftragen der Härtemischung durch Wechselwirkung des im Gyps enthaltenen Eisens und des Schwefelkaliums, welches sich durch Einwirkung des Alkalis auf das Casein der Milch bildet, auf dem Gypsgusse entstehen, verschwinden während

---

1) Wiederhold, Wagn. Jahresber. 1865, 360; Jacobsen's chemisch-technisches Repertorium 1865, 8. 2) Knaur u. W. Knop, Dingl. pol. J. CLXXVII, 486; Wagn. Jahresber. 1865, 361.

des Trocknens von selbst. Ist die Härteflüssigkeit zu oft aufgepinselt oder fehlerhaft bereitet worden, so wäscht man den Gyps mittelst eines Schwammes mit klarem Kalkwasser. Die nicht tief in den Gyps eingedrungene Härteflüssigkeit gerinnt dann zu käseartigen Flocken, die man leicht abwaschen kann. Der Gyps kann dann nochmals sorgfältiger gehärtet werden. Durch diese Behandlung verlieren die Gypsgegenstände in so weit ihre Porosität, dass sie abgewaschen werden können. Man erhält kein brauchbares Resultat, wenn man vor dem Giessen beim Anrühren des Gypses mit dem dazu erforderlichen Wasser diesem die Härteflüssigkeit zusetzt.

Nach Hrn. Landrin [1]) erhält man einen sehr schönen Stuck, wenn man den gebrannten Gyps mit Wasser versetzt, welches so viel Schwefelsäure enthält, als zum Sättigen des im Gyps stets vorhandenen kohlensauren Kalks erforderlich ist.

Künstlich dargestellter schwefelsaurer Kalk wird in England unter dem Namen Pearl hardening, in Deutschland unter dem Namen Annalin [2]) von den Papierfabrikanten vielfach als Füllstoff zu billigen Papieren benutzt. Das Pearl hardening wird durch Fällen einer verdünnten Chlorcalciumlösung, wie sie in den Sodafabriken als Nebenproduct erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens hat Hr. G. Lunge [3]) geliefert.

Von den übrigen Calciumverbindungen, so weit sie nicht an anderen Stellen dieses Berichtes abgehandelt werden [4]), sind wenig Thatsachen von technischer Bedeutung zu erwähnen.

Schwefligsaurer Kalk findet in der Bierbrauerei öfters Verwendung, um Biere, die trotz rationellen Betriebes leicht dem Sauerwerden unterworfen sind, haltbar zu machen. Das Präparat wird von mehreren Fabriken unter dem Namen doppeltschwefligsaurer Kalk als eine stark saure, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit von 1·06 Vol.-Gewicht in den Handel gebracht. Es wird in der Weise dargestellt, dass schweflige Säure in Wasser, welches kohlensauren Kalk in Suspension enthält, eingeleitet wird, bis Lösung eingetreten ist.

Wie Hr. Griessmayer [5]) berichtet, wird es folgendermaassen angewendet. Wenn man ein Lagerfass bis ungefähr zur Hälfte eingeschlaucht hat, schüttet man die Flüssigkeit hinein, berechnet die Menge aber nach dem vollen Fass im Verhältniss von 1 : 1000. Der schwefligsaure Kalk kann nicht nur als Präservativmittel, sondern auch in dem Falle angewendet werden, wenn eine Würze eben sauer zu wer-

---

[1]) Landrin, Compt. rend. LXXIX, 231. [2]) Zur Etymologie dieses Wortes bemerke ich, dass dieser Körper, ein feines Gypspulver, seinen Namen der Annamühle bei Osterode verdankt. [3]) G. Lunge, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 391. [4]) Vergl. besonders: Mylius, Chlorkalk, S. 113. [5]) Griessmayer, Dingl. pol. J. CCV, 77; Wagn. Jahresber. 1872, 577.

den anfängt. Wenn auch die schon gebildete Säure dadurch nicht weggeschafft wird, so kann doch dadurch ein weiteres Fortschreiten der Säurebildung verhindert werden.

Die Bedeutung des phosphorsauren Kalks ist bekannt. Emsig sucht die europäische Landwirthschaft, wir dürfen sagen auf allen zugänglichen Theilen der Erde, nach Lagern von Phosphorit, Osteolith, Guano, um den erschöpften Feldern das werthvollste Nahrungsmittel der Pflanze, die Phosphorsäure, wieder zuzuführen. Vergl. den Aufsatz über Fabrikation künstlicher Düngemittel in einem späteren Theile dieses Berichtes.

Magnesium.

Während die Metalle der drei „alkalischen Erden", Baryt, Strontian, Kalk, wegen der Schwierigkeit ihrer Darstellung (sie werden am besten durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride erhalten), wegen ihrer rapiden Oxydation an der Luft, wegen ihrer Eigenschaft, das Wasser sofort zu zersetzen, keine Anwendung erleiden können, wird das Metall der Magnesia, der „vierten alkalischen Erde", im Grossen dargestellt und seine Eigenschaft, mit blendend weisser Flamme zu verbrennen, in mannichfacher Weise benutzt.

Magnesiumverbindungen kommen in unerschöpflicher Menge in der Natur vor. Zur Darstellung des Metalls werden besonders die Verbindungen mit den Halogenen benutzt.

Als Davy im Jahre 1808 die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mit Hilfe des elektrischen Stromes darstellte, unternahm er es auch, das Metall aus der Magnesia zu reduciren. Es gelang nicht, weil er versuchte, zunächst ein Amalgam des Magnesiums zu erhalten und das Metall sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Quecksilber vereinigt. Später stellten Buff und Liebig das Metall dar, indem sie, der Wöhler'schen Methode der Darstellung des Aluminiums folgend, Chlormagnesium mittelst Kalium zersetzten. Dann schied Bunsen das Metall auf elektrolytischem Wege aus schmelzendem Chlormagnesium ab. Nachdem es Deville gelungen war, grössere Mengen von Aluminium durch Zersetzen von Chloraluminium mittelst Natrium zu erhalten, wandten er und Caron dasselbe Verfahren auch zur Darstellung des Magnesiums an. Nach diesem Princip wird auch jetzt noch das Metall gewonnen.

Im Laufe der letzten Jahre sind zahlreiche Verfahrungsweisen zur Magnesiumdarstellung gegeben worden, von denen wir einige kurz erwähnen wollen.

Deville und Caron [1]) verfuhren in der Weise, dass sie ein Ge-

[1]) Ste.-Claire Deville u. Caron, Ann. Chem. Pharm. CI, 359 u. 632.

misch von 6 Gewthln. Chlormagnesium mit 4·8 Gewthln. Flussspath, der als Flussmittel dient, durch 2·3 Gewthle. Natrium in einem zur Rothgluth erhitzten Tiegel zersetzten. Nach Beendigung der Reaction rührt man die Schmelze zur Vereinigung der Metallkügelchen um und trennt nach dem Erkalten das Metall von der Schlacke. Das Chlormagnesium wird nach Bunsen durch Abdampfen einer Lösung von Chlormagnesium und Salmiak und Schmelzen des Rückstandes erhalten. Das so gewonnene Metall enthält noch Silicium, Aluminium, Stickstoffmagnesium etc. Um es ganz rein zu erhalten, muss es destillirt werden.

Um die lästige Darstellung des wasserfreien Chlormagnesiums zu umgehen, empfahl Wöhler [1]) die Benutzung des Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlornatrium, das durch Eindampfen der gemischten Lösungen und Schmelzen leicht zu erhalten ist.

Hr. Sonstadt [2]) modificirte dies Verfahren dahin, dass er das Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorkalium anstatt des Chlormagnesiums-Chlornatriums benutzte. Nach Hrn. Hoyer [3]) löst man 42 Gewthle. Magnesia alba in Salzsäure, fügt 74·6 Gewthle. Chlorkalium hinzu, verdampft zur Trockne und schmilzt den Rückstand. Derselbe wird mit 23 Gewthln. Natrium innig gemengt in einen Tiegel gebracht, dieser wohl verschlossen und bei dunkler Rothgluth erhitzt, bis die Reaction beginnt. Dann wird er sogleich aus dem Feuer genommen, und nach dem Erkalten wird das Metall mechanisch und durch Wasser von der Schlacke befreit. Das rohe Magnesium muss durch Destillation gereinigt werden. Hr. Sonstadt hat a. a. O. einen Apparat dazu beschrieben. Derselbe besteht im Wesentlichen aus zwei über einander stehenden Tiegeln, die durch ein Rohr verbunden sind, welches in dem oberen Tiegel bis nahe an den Deckel ragt. Wenn der obere Tiegel mit dem rohen Magnesium gefüllt ist, so wird zunächst durch Wasserstoffgas die Luft aus dem Apparate getrieben. Dann wird der obere Tiegel bis nahe zur Weissgluth erhitzt. Die Magnesiumdämpfe erheben sich und steigen durch das verbindende Rohr in den abgekühlten unteren Recipienten hinab, wo sie sich verdichten und erstarren.

Hr. Tissier [4]) benutzt zur Darstellung des Magnesiums das Doppelfluorür von Magnesium und Natrium, das mit Natrium zersetzt wird. Dies Verfahren ist der Darstellung des Aluminiums aus Kryolith ($Al^2 Fl^6$, 6 Na Fl) analog.

Während Kalkhydrat in der Weise auf Fluornatrium wirkt, dass Natriumhydrat und unlösliches Fluorcalcium entstehen, findet bei An-

---

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. CI, 362. [2]) Sonstadt, Dingl. pol. J. CLXX, 115. [3]) Hoyer, Wagn. Jahresber. 1866, 1; Graham-Otto, 4. Aufl. Bd. II, 592. [4]) Tissier, Compt. rend. LVI, 848; Journ. prakt. Chem. XC, 50.

wendung von Magnesia an Stelle des Kalks eine andere Reaction statt, die durch folgende Gleichung auszudrücken ist:

$$Mg(HO)_2 + 3\ NaFl = 2\ NaHO + MgFl_2, NaFl.$$

Dieses Doppelfluorür wird nun wie Kryolith mit Natrium zersetzt:

$$MgFl_2, NaFl + 2\ Na = 3\ NaFl + Mg.$$

Das Fluornatrium dient wieder zur Bereitung des Doppelfluorürs. Auf diese Weise ist die Fabrikation des Magnesiums passend mit der des Aluminiums in Verbindung gebracht.

Hr. E. Reichardt [1]) empfiehlt statt des künstlich dargestellten Chlormagnesium-Chlorkaliums in dem Sonstadt'schen Verfahren die Anwendung eines Stassfurter Minerals, des Carnallits, $MgCl_2$, KCl + 6 H_2,O, in geschmolzenem Zustande. Jedoch darf diesem kein Kieserit ($MgSO_4$, H_2O) beigemengt sein, weil sonst Detonationen, selbst Explosionen erfolgen können. Ein anderes Stassfurter Mineral, den Tachhydrit, $CaCl_2$, 2 $MgCl_2$ + 12 H_2O, schlägt Hr. Schwarz [2]) zur Magnesiumgewinnung vor.

Hr. Petitjean [3]) will aus Schwefelmagnesium, das nach Fremy durch Behandeln von Magnesia mit Schwefelkohlenstoffdämpfen zu erhalten ist, durch Einwirkung eines Kohlenwasserstoffs oder Zusammenschmelzen mit Eisen das Metall isoliren.

Hr. Marquart [3]) theilt mit, es sei bei der Messingfabrikation schon vorgekommen, dass man statt Galmei aus Unkenntniss Dolomit genommen habe, und doch sei Messing — in diesem Falle eine Legirung von Kupfer und Magnesium — erhalten worden. Er meint deshalb, die Destillation von Magnesit oder Dolomit mit Kohle in Zinkdestillirgefässen würde von günstigem Erfolg zum Zweck der Darstellung des Magnesiums sein.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Metall ist fast silberweiss, glänzend, vom Vol.-Gew. 1·7. Es schmilzt bei Rothglühhitze zu einer teigigen Flüssigkeit und geht bei höherer Temperatur, ungefähr beim Siedepunkte des Zinks, wie dieses in Dampfform über. Es ist mässig hart, hämmerbar, aber kaum ductiler als Zink. Wegen seiner geringen Festigkeit kann es nicht in gewöhnlicher Weise zu Draht gezogen werden. Man erhält den Magnesiumdraht in der Weise, dass man das Metall in einem erhitzten hohlen Stahlcylinder mittelst eines Stahlstempels unter sehr hohem Druck durch enge Oeffnungen presst. Das Metall besitzt eine erhebliche Beständigkeit. An feuchter Luft oxydirt es sich nur allmälig und ganz oberflächlich. Wird es aber bei Zutritt der Luft bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verbrennt es — und dies ist seine wichtigste Eigenschaft — ebenso wie Zink

---

[1]) E. Reichardt, Dingl. pol. J. CLXXVI, 141. [2]) H. Schwarz. Dingl. pol. J. CLXIX, 442. [3]) Wagn. Jahresber. 1865, 2. Daselbst findet sich auch eine Zusammenstellung der Darstellungsmethoden.

zu Zinkoxyd, mit hellleuchtender Flamme zu Magnesia. In reinem und alkalisch reagirenden Wasser bleibt das Metall unverändert, in angesäuertem Wasser löst es sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Mit verschiedenen Metallen geht es Legirungen ein.

Der Glanz, mit dem das Magnesium verbrennt, war die Hauptveranlassung, seine Metallurgie möglichst auszubilden. Freilich sind die Erwartungen, die man anfangs von dem Magnesium als Beleuchtungsmaterial hegte, im Laufe der letzten Jahre nicht vollständig erfüllt worden, was vorzüglich in den bedeutenden Darstellungskosten seinen Grund hat. Die billigere Darstellung des Natriums dürfte der Magnesiumindustrie einen neuen Aufschwung geben was wegen der nützlichen Eigenschaften des Metalls nur zu wünschen ist.

Nach Messungen von Bunsen und Roscoe [1]) strahlt ein Magnesiumdraht von 0·297 mm Durchmesser so viel Licht aus als 74 Stearinkerzen, von denen 5 ein Pfund ausmachen. Um dies Licht eine Minute lang zu erhalten, wird eine Drahtlänge von 0·987 m erfordert, welche 0·1204 g wiegt. Um 10 Stunden lang ein Licht von 74 Stearinkerzen zu erzeugen, sind daher nur 72·2 g Magnesium erforderlich. Dieselben Zahlen erhielt Hr. E. Hoyer [2]), welcher hinzufügt, dass die Lichtentwickelung des Magnesiums, wenn es in Sauerstoff verbrannt wird, sogar der von 120 Stearinkerzen gleichkommt. — Nicht minder intensiv als die optische Wirkung ist die chemische. Trocknes Chlorsilber, vom Magnesiumlicht getroffen, wird nach wenigen Secunden dunkelblau, ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff explodirt momentan unter gleichen Umständen. Das Spectrum des Magnesiumlichtes ist ausserordentlich reich an violetten und ultravioletten Strahlen, welche theils von dem leuchtenden Dampfe des Metalls, theils von der beim Verbrennen gebildeten und zur Weissgluth erhitzten Magnesia ausgestrahlt werden. Die chemische Wirksamkeit wurde schon 1859 von Bunsen und Roscoe [3]) gemessen und mit der des Sonnenlichts verglichen. Sie machten gleich den Vorschlag, dies Licht zu photographischen Zwecken zu benutzen. Sie zeigten, dass eine aus brennenden Magnesiumdrähten gebildete Scheibe, welche von einem Puncte des Meeresniveaus aus gesehen die scheinbare Grösse der Sonne zeigt, auf diesen Punkt dieselbe chemische Wirksamkeit ausüben würde, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel 9° 53′ über dem Horizont stehende Sonne. Die Vergleichung des optischen, des durch das Auge messbaren Glanzes beider Lichtquellen ergab den beiden Gelehrten, dass bei einer Zenithdistanz von 67° 22′ der durch das Auge wahrnehmbare Glanz der Sonnenscheibe 524·7mal so gross ist,

---

[1]) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. CVIII, 261. [2]) E. Hoyer, Wagn. Jahresber. 1866, 2. [3]) Die oben citirte Abhandlung. Vergl. auch Roscoe, Spectralanalyse, deutsch von Schorlemmer, Braunschw. 1870, 31.

als der des brennenden Magnesiumdrahts, während bei derselben Zenithdistanz der chemische Glanz der Sonnenscheibe nur 36·6mal so gross ist, als der des Drahtes. Diese Zahlen beweisen deutlich den hohen Werth dieses Lichtes für photographische Anwendungen.

Der Photograph Hr. Brothers[1]) in Manchester hat gefunden, dass die photographische Wirkung des Magnesiumlichts in genauem Verhältniss steht zum Gewicht des verbrannten Metalls. Die Zeit, welche zur Aufnahme eines Gegenstandes bei diesem Lichte nöthig ist, hängt deshalb von der Dicke des Drahtes und der Anzahl der verbrennenden Drähte ab. Es kann die Zeit um die Hälfte verkürzt werden, wenn man das Gewicht des per Secunde verbrennenden Drahtes verdoppelt.

Für Zwecke der Beleuchtung ist das Magnesiumlicht in gewisser Beziehung ausserordentlich geeignet. Seine grosse optische Intensität ist oben schon erwähnt. Ferner findet man, dass sein Spectrum alle Farben enthält, woraus hervorgeht, dass es alle Farben der Objecte, die es beleuchtet, richtig zu zeigen vermag. Eine kleine Modification tritt allerdings aus dem Grunde ein, dass ein Uebergewicht der Strahlen an dem am meisten brechenden, violetten Ende des Spectrums statt hat, wodurch dem Lichte ein etwas bläulicher Ton ertheilt wird. Diese Färbung ist indess durchaus nicht störend. Gelb wird leuchtender, Blau und Grün erscheinen etwas verstärkt, Roth zieht etwas ins Violette. Die Veränderungen fallen weniger auf, als die durch Gas- und Kerzenlicht bewirkten. Auch in der Beziehung empfiehlt sich das Magnesiumlicht, dass es im Vergleich zu seiner Leuchtkraft eine ausserordentlich geringe Wärme erzeugt. Schon das Gas ist in dieser Hinsicht vortheilhafter als Kerzen, da es bei gleicher Leuchtkraft kaum die Hälfte der durch diese hervorgebrachten Hitze giebt. Aber Magnesium übertrifft das Gas bei Weitem, der Heizeffect desselben ist bei gleicher Leuchtkraft 265mal geringer als der des Leuchtgases. Was die Verbrennungsproducte anbetrifft, so besitzt das Magnesium insofern Vorzüge vor Gas und Kerzen, als es nicht, wie diese, Wasserdampf und Kohlensäure erzeugt, durch welche die Luft nicht nur feucht, sondern auch erheblich verdorben wird, wenn nicht für gehörige Ventilation gesorgt wird. Magnesium entwickelt nun zwar weder Wasser noch Kohlensäure, aber sein Verbrennungsproduct, das Magnesiumoxyd, bildet sich in grosser Menge als unendlich feines weisses Pulver, welches die Luft eines geschlossenen Raumes bald unerträglich macht.

Der Hauptgrund indessen, der sich einer Einführung des Magnesiums als Beleuchtungsmaterial entgegenstellt, ist sein hoher Preis. Es liegt eine Kostenzusammenstellung für Magnesium-, Kerzen und Gaslicht

---

1) Wagn. Jahresber. 1866, 2.

von Hrn. E. Frankland [1]) vor, aus der wir das Folgende hervorheben. Von einem Magnesiumdraht, dessen Licht dem von 74 Stearinkerzen (5 auf ein Pfund) gleichkommt, werden per Minute 3 Fuss consumirt, also in 10 Stunden 1800 Fuss oder $2^1/_2$ Unzen. In derselben Zeit verbrennen 74 Kerzen 20 Pfund Stearin. Gleiches Licht wird durch 16·6 Pfd. Wallrathkerzen oder durch 404 Cubikfuss Zwölfkerzengas erzeugt. Der Preis der Unze Magnesiumdraht war im Jahre 1866 7 Thlr. 3 Sgr. oder 1 Pf. St. 1 Sh. $9^1/_2$ P. Nimmt man den Preis des Gases zu 4 Sh. 6 P. per 1000 Cubikfuss, den eines Pfundes Stearinkerzen zu 1 Sh., so kosten bei gleicher Leuchtkraft

	Pf. St.	Sh.	P.
$2^1/_2$ Unzen Magnesiumdraht . .	2	12	6
20 Pfd. Stearinkerzen	1	—	—
404 Cubikfuss Steinkohlengas .	—	1	$9^4/_5$

Diese Zahlen sind für das Magnesiumlicht sehr ungünstig. Frankland bemerkt hierzu, dass während die Fabrikation der Kerzen und des Gases durch langjährige Erfahrung ausgebildet sei, die Darstellung des Magnesiums ein durchaus neuer Process sei, und dass die Fragen, ob und auf welche Art es billiger darzustellen sei, noch kaum genügend geprüft seien. Es ist indess bis heute noch nicht eine genügend erhebliche Preisermässigung eingetreten. Im Handel kostet die Unze Magnesiumdraht 4 Thlr., das Gramm 4·1 Sgr., das Kilogramm etwa 130 Thlr. Es würde also heute in der oben gegebenen Frankland'schen Berechnung der Preis für $2^1/_2$ Unzen Magnesium (dem Aequivalent von 20 Pfd. Stearinkerzen und 404 Cubikfuss Gas) gleich 1 Pf. St. 9 Sh. zu setzen sein. Frankland vergleicht die Fabrikation des Natriums, von dessen Preis der des Magnesiums abhängt, mit der des Phosphors, und hält es für wahrscheinlich, dass das Natrium bei entsprechendem Absatz zu dem gleichen Preise hergestellt werden kann wie der Phosphor. Das Natrium würde dann noch mit Vortheil zu 2 Sh. 9 P. oder $27^1/_2$ Sgr. per Pfund zu verkaufen sein, während es heute 3 Thlr. 15 Sgr. kostet. Er berechnet bei Annahme dieses Preises und unter Berücksichtigung der Kosten an Arbeitslohn, Heizmaterial etc. den Preis der Unze Magnesium zu 2 Sh., also den eines Gramms zu 0·64 Sgr. Selbst unter diesen Umständen würde es noch immer dreimal theurer als Gaslicht sein. Ganz anders würde sich das Verhältniss stellen, wenn man das Natrium ganz entbehren und Magnesium in ähnlicher Weise wie Zink mittelst Holzkohle aus dem Erz darzustellen lernte. Es gehört dies bei der grossen Aehnlichkeit der beiden Metalle durchaus nicht in das Bereich der Unmöglichkeit. Dann würde das Magnesiumlicht nicht mehr den vierten Theil des Gaslichts kosten, und dies würde sicher eine ebenso bedeutende Umwälzung im Beleuch-

[1]) Frankland, Wagn. Jahresber. 1866, 3.

tungswesen zur Folge haben, wie die durch Einführung des Leuchtgases herbeigeführte.

Das Magnesium wird nur von zwei Fabriken im Grossen dargestellt, von der American Magnesium Company in Boston und der Magnesium Metal Company in Manchester, welche unter Leitung des Hrn. Mellor steht. Die englische Fabrik stellt jährlich gegen 45 Centner Magnesium, die amerikanische etwa 30 Centner dar. Die erstere hatte eine bedeutende Lieferung für die englische Armee, als dieselbe gegen König Theodor von Abessynien im Felde lag, wobei sie von dem Metall eine ausgedehnte Anwendung als Signallicht machte.

Das Magnesium kann mit Leichtigkeit an einer Kerzenflamme entzündet werden. Die Verbrennung wird leicht durch das Herabfallen des brennenden Dochtendes unterbrochen, so dass man Sorge tragen muss, das unverbrannte Ende in regelmässiger Weise immer in die Flamme hineinzuschieben. Der Draht brennt am besten, wenn er um etwa 45^0 abwärts geneigt ist. Eine ununterbrochene, möglichst brillante Verbrennung wird durch besonders construirte Lampen erzielt. Eine solche Lampe sehr compendiöser Art wird von der American Magnesium Company angefertigt[1]). Die Magnesiumstreifen sind auf Rollen, die sich im oberen Theil des Apparates befinden, aufgewickelt. Durch ein im unteren Raum befindliches Triebwerk werden sie abgewickelt und zwischen zwei kleine Walzen geführt, durch deren gleichförmige Drehung sie in regelmässiger Weise aus der Lampe treten, um an der Austrittsöffnung angezündet zu werden. Durch die Einwirkung excentrischer Messer wird von Zeit zu Zeit die sich bildende Asche abgeschnitten, die sich im unteren Theil des Apparates ansammelt. Von Wichtigkeit ist noch ein kleiner Kamin, durch welchen der Luftzug so unterhalten wird, dass die Luft direct durch die Flamme bläst. Hierdurch wird ein Theil der Verbrennungsproducte abgeführt, und die Flamme brennt mit sehr intensivem Licht, während ohne Luftzug das Licht weit schwächer ist. Diese Lampe hat sich besonders auch als Marinesignallicht bewährt. Bei Versuchen, die auf See an Bord zweier von einander entfernter Schiffe angestellt wurden, konnte man bis auf die Entfernung von 8 engl. (1·7 deutschen) Meilen die Signale vollkommen deutlich sehen. Nach einem anderen Princip ist eine Lampe von Hrn. Larkin[2]) construirt und für ihn patentirt worden. Bei diesem Apparat wird das Magnesium nicht in Form von Draht oder Band angewandt, sondern es wird als Pulver verbrannt. Hierdurch ist ein Uhrwerk oder irgend eine mechanische Vorrichtung zur Herstellung der Bewegung entbehrlich gemacht. Das Metallpulver

[1]) Beschrieben und durch Zeichnung erläutert in Polyt. Centralbl. 1867, 738. [2]) Larkin, Wagn. Jahresber. 1866, 695.

ist in einem Reservoir enthalten, welches am Boden eine kleine Oeffnung hat. Durch diese fliesst, wie bei den Sanduhren, das Magnesiumpulver. Dasselbe ist innig mit einer bestimmten Menge feinen Sandes gemischt, gewissermaassen damit verdünnt, einmal um der Oeffnung einen hinreichend grossen Durchmesser geben zu können, dann, um ein continuirliches Ausfliessen zu ermöglichen. Das Gemisch fällt aus dem Reservoir in eine metallene Röhre, durch deren oberes Ende ein Strom Leuchtgas eingeführt wird. Am unteren Ende der Röhre wird die Mischung angezündet. Die Flamme ist äusserst brillant. Der bei der Verbrennung zurückbleibende Sand fällt in ein untergesetztes Gefäss, während der Rauch durch ein besonderes Kaminrohr entweicht.

Unter dem Namen Chathamlicht wird in England zu telegraphischen und Signalisirungszwecken eine Lichtquelle mit Nutzen angewendet, welche in der Weise hergestellt wird, dass in eine Spiritusflamme mittelst eines Blasebalges Magnesiumpulver oder Pulver kohlenstoffreicher Verbindungen hineingeblasen wird. Bei kurzen Strecken, auf welche signalisirt werden soll, reicht Kohlenstaub aus. Bei Entfernungen von drei bis sechs engl. Meilen wird pulverisirtes Harz verwendet, bei noch grösserer Tragweite des Signallichts, ein Gemenge von Magnesium- und Harzpulver [1]).

Anstatt des reinen Magnesiums hat man auch Magnesiumlegirungen zu Beleuchtungszwecken verwendet. Die Darstellung solcher Legirungen ist, da das Magnesium beim Zusammenschmelzen leicht verbrennt, nicht ganz leicht. Nach Hrn. W. White [2]) bringt man am besten zunächst das andere Metall in Fluss und taucht dann das Magnesium mittelst einer Zange schnell unter. Eine Legirung von Blei mit Magnesium brennt mit gutem Lichte. Noch lebhafter brennen Zink-Magnesium-Legirungen. Solche mit Zink im Verhältniss von 5, 10, 15, 20 p.C. lassen sich leicht zu Draht verarbeiten, brennen aber mit Rauch und nicht so leuchtend wie reines Magnesium. Besonders geeignet sind die Zinklegirungen zu Feuerwerkszwecken. Als Pulver zum Raketensatz hinzugefügt, erzeugen sie ein schönes Licht, und sie bilden als Draht an sich schon einen effectvollen Feuerwerkskörper.

Wenn derartige Legirungen mit Metallen, welche der Flamme eine Färbung ertheilen, auch beim Brennen diese Farbe zeigten, so würden die Feuerwerkskörper einen schönen Zuwachs erhalten. Leider ist dies, wenigstens in Bezug auf das am leichtesten zu verwendende der hierhergehörenden Metalle, das Thallium, nicht der Fall. Nach Versuchen von Hrn. J. Mellor [3]) legirt sich das Thallium in allen Verhältnissen mit Magnesium. Die Legirungen sind sehr beständig und lassen sich leicht zu Draht und Band verarbeiten. Die Legirungen

---

[1]) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 436 (mit Abbildung). [2]) W. White, Wagn. Jahresber. 1866, 9. [3]) Mellor, Chem. News 1867, 244.

mit 5, 10, 15, 20, 25 p.C. Thallium brennen stetig und hell, aber durch das intensive Magnesiumlicht wird die grüne Thalliumflamme vollständig maskirt. Selbst die Flamme einer Legirung mit 50 Proc. Thallium zeigte eine kaum erkennbare grüne Färbung.

Es sind noch einige andere Eigenschaften des metallischen Magnesiums zur Verwendung gekommen. Nach Hrn. Z. Roussin [1]) fällt dasselbe nicht nur Platin, Gold, Zinn und die Metalle der Bleigruppe, sondern auch Eisen (aus Oxydul- und Oxydsalzen), Zink, Kobalt und Nickel aus den angesäuerten Lösungen ihrer Salze in metallischem Zustande und unter Entwickelung von Wasserstoff. Dies liess hoffen, dass, wenn in der galvanischen Batterie das Zink durch Magnesium ersetzt würde, eine sehr grosse elektromotorische Kraft erzeugt würde. Versuche haben dies vollkommen bestätigt. Leider steht der hohe Preis der Anwendung dieses vorzüglichen Mittels zur Erzeugung von Elektricität hindernd im Wege. Es muss diese Verwendung der Zukunft vorbehalten bleiben.

Auch bei analytischen Operationen hat man Magnesium die Stelle des Zinks einnehmen lassen. Hr. Roussin [2]) empfiehlt es zur Nachweisung giftiger Metalle bei toxicologischen Untersuchungen. Arsen und Antimon werden durch Magnesium aus sauren Lösungen nicht gefällt. Sie verbinden sich mit dem bei der Reaction auftretenden Wasserstoff und entweichen als Arsen- und Antimonwasserstoff. Das Magnesiumband des Handels liefert im Marsh'schen Apparat für sich keine Flecken, wie es der Fall sein würde, wenn es siliciumhaltig wäre, da Siliciumwasserstoff bei Dunkelrothgluth einen braunen Niederschlag absetzt. Uebrigens ist dieser von Arsen- und Antimonflecken leicht zu unterscheiden, da er nicht bei Berührung mit Salpetersäure oder Königswasser wie die letzteren verschwindet.

Hartley [3]), Commaille [4]), Böttger [5]) benutzen ebenfalls das Magnesium zu Reductionen. Ersterer empfiehlt es besonders zur Prüfung auf Salpetersäure und salpetersaure Salze als ein sehr empfindliches Reagens, so dass es zur Entdeckung der genannten Verbindungen in Trinkwassern sehr geeignet ist. Bringt man eine kleine Batterie aus einem Stück Magnesiumband mit Platinblech in schwach angesäuertes Wasser, ohne dass die Verbindungsstelle des Magnesiums und Platins eingetaucht wird, so lässt sich die Gegenwart der Salpetersäure durch deren Umwandlung in salpetrige Säure und dadurch hervorgebrachte Färbung von Ozonpapier, das man in die Flüssigkeit taucht, erkennen. Eine Flüssigkeit mit $^1/_{35000}$ eines salpetersauren Salzes gab noch eine deutliche Reaction.

---

[1]) Roussin, Zeitschr. Chem. 1866, 576. [2]) A. a. O. [3]) Hartley, Chem. News 1866, 73. [4]) Commaille, Compt. rend. LXIII, 556. [5]) Böttger, Dingl. pol. J. CXCVII, 289.

Hr. Scheibler[1]) empfiehlt, die Analyse der Gold- oder Platinsalze organischer Basen in der Weise anzustellen, dass man sie in Wasser löst oder suspendirt und Magnesiumband eintaucht. Unter Wasserstoffentwickelung scheidet sich das Gold oder Platin in metallischem Zustande aus.

Die Hauptverwendung des Magnesiums, die als Lichtquelle, hat eine beträchtliche Beschränkung durch die Anwendung der Magnesia in der Hydrooxygengasbeleuchtung erfahren. Die Magnesia wird eine mächtige Lichtquelle, sobald sie auf eine sehr hohe Temperatur, auf die Temperatur der Hydrooxygenflamme gebracht wird. Das Licht unterscheidet sich nicht von dem des brennenden Magnesiums, da auch beim letzteren die Lichtentwickelung durch die hohe Temperatur zu erklären ist, auf welche das bei der Reaction entstehende Oxyd gebracht wird. Schon im Jahre 1865 sprach Hr. Troost[2]) die Erwartung aus, dass man ein besonders helles Licht erhalten würde, wenn man Magnesiumoxyd in geringer Menge und unter möglichst grossem Volumen stark erhitzt. Nach Hrn. Calevaris[3]) in Genua erhält man ein solches schwammiges Oxyd, wenn man ein Stück Chlormagnesium der Knallgasflamme aussetzt. Einen ähnlichen Lichteffect wie mit dem in dieser Weise erhaltenen Oxyd erzielt man bei Anwendung von Prismen, die aus Magnesiumcarbonat gepresst sind. Hr. Calevaris zieht indess das Chlormagnesium vor, das bei Anwendung gewöhnlichen Leuchtgases, welches mit 10 Vol.-Proc. Sauerstoff gemengt ist, ein vorzügliches Licht liefert.

Die Benutzung der Magnesia zum Knallgaslichte ist sehr durch die Arbeiten Hrn. Caron's[4]) gefördert worden. Er macht darauf aufmerksam, dass die möglichste Reinheit der Magnesia nothwendig sei. So ist es bei Benutzung der kohlensauren Magnesia von Euböa, die sich durch ihre sehr compacte Beschaffenheit und beträchtliche Härte auszeichnet, unerlässlich, die weissesten und am wenigsten durch Serpentin und Kieselsäure verunreinigten Stücke auszusuchen, da man sonst zwei Drittel, selbst vier Fünftel des Lichtes einbüssen würde, welches von reiner Magnesia zu erhalten ist. Diese Lichtabschwächung rührt von der Kieselsäure, nicht etwa von den Eisen- und Manganoxyden, die in dem Magnesit enthalten sind, her. Derselbe Einfluss der Kieselsäure ist auch beim Lichte anderer weissglühender Körper wahrzunehmen. Kalk in geringer Menge ist nicht schädlich, er giebt der Flamme eine leicht rosaviolette Färbung, welche oft die Farbe seidener Stoffe noch lebhafter macht.

Zur Darstellung reiner Magnesia, welche auch zur Anfertigung feuerfester Tiegel und Ziegel Verwendung findet, verfährt Hr. Caron

---

[1]) Scheibler, Ber. chem. Ges. 1869, 295. [2]) Troost, Pogg. Ann. CXXV, 644. [3]) Calevaris, Dingl. pol. J. CLXXVII, 129. [4]) Caron, Compt. rend. LXVI, 850.

folgendermaassen [1]). Zunächst wird der Magnesit (Euböa-Magnesit) bei einer Temperatur, welche die Kohlensäure vollständig austreibt, gebrannt. Die Masse wird sehr mürbe und kann leicht gepulvert werden. Serpentin und die Kieselsäuretafeln, die unter dem Einfluss der Hitze ihren Zusammenhang nicht verlieren, können dann ausgeschieden werden. Diese erste Behandlung erlaubt noch nicht die Magnesia zu formen. Selbst wenn es möglich wäre, so würde doch eine nachherige Hitze, die grösser als die Temperatur der ersten Calcination wäre, Risse und Gestaltsveränderungen hervorrufen. Es ist also unerlässlich, die Magnesia, bevor man sie formt, einer sehr intensiven Hitze auszusetzen. So calcinirt, ist sie noch nicht plastisch, ihr Aussehen ist sandig und Druck verleiht ihr keine Cohäsion. Sie erlangt diese Eigenschaft erst durch Mischen mit weniger stark gebrannter Magnesia. Die Menge der letzteren beträgt etwa $^1/_6$ derjenigen, welche der stärksten Temperatur (Schmelzhitze des Stahls) ausgesetzt gewesen ist. Man muss von der weniger stark geglühten Magnesia natürlich so wenig als möglich nehmen, da sie ja nur dazu dient, ein genügendes Zusammenhaften zu bewirken. Die Masse wird jetzt mit 10 bis 15 p. C. Wasser befeuchtet und in gusseisernen Formen stark comprimirt. Der durch diese Operation erzeugte Ziegel erhärtet beim Trocknen an der Luft und wird noch widerstandsfähiger, wenn man ihn zur Rothgluth erhitzt.

Zur Bildung von Stiften, welche zum Hydrooxygenlicht geeignet sind, wird die Magnesia in Matrizen von gehärtetem Stahl comprimirt, die ihr die Form von 4 bis 5 cm langen Cylindern geben. Man kann solche Stifte auch auf nassem Wege erhalten. Die stark gebrannte Magnesia wird mit reinem oder borsäurehaltigem Wasser zu einem Teig angemacht, leicht in eine Glasröhre gedrückt, woraus man den Cylinder in horizontaler Lage auf eine schwach geölte Glasplatte bringt. Der getrocknete Stift wird dann stark gebrannt und ist, so dargestellt, oft widerstandsfähiger als die durch Druck erhaltenen Stifte. Die Borsäure ertheilt dem Magnesialicht keine merkliche Färbung. Es ist besser den Stift mittelst einer eisernen Stütze aufzuhängen und das brennende Gasgemisch in verticaler Linie auf das untere Ende wirken zu lassen, als das untere Ende auf einem Halter zu befestigen, da bei dieser Disposition durch die starke Hitze, welcher die Mitte des Stiftes ausgesetzt ist, derselbe nach dem Auslöschen der Flamme oft etwas unterhalb der erhitzten Stelle bricht. Die Dicke der Stifte ist nicht gleichgültig, da offenbar zwischen der zu erhitzenden Masse und der durch eine bestimmte Gasconsumtion erzeugten Wärme ein gewisses Verhältniss besteht. Stifte von 6 mm Durchmesser und 40 mm Höhe erwiesen sich als die geeignetsten. Wenn

---

[1]) Caron, Compt. rend. LXVI, 840.

man das Leuchtgas durch reines Wasserstoffgas ersetzt, so erhält man eine beträchtliche Vermehrung des Lichts und der Verbrauch an Sauerstoff vermindert sich nahezu um die Hälfte.

Hr. Caron berechnet den Preis dieses Knallgaslichtes zu ungefähr der Hälfte der Kosten gewöhnlichen Gaslichtes. In den Jahren 1868 und 1869 wurden vermittelst dieses Lichtes zu Paris der Stadthausplatz und der Hof der Tuilerien beleuchtet. Das Gasgemisch bestand aus 13 Volum Leuchtgas und 15 Volum Sauerstoff. Vor den Brennern waren Linsen von mehr oder weniger grosser Brennweite aufgestellt, welche das Licht in den Raum zerstreuten. Der beständig wechselnde Druck, unter dem das Leuchtgas sich befindet, verursachte manche Unzuträglichkeiten. Eine ausführliche Beschreibung des prachtvollen Lichtes, an die er etwas hochgespannte Erwartungen knüpft, hat Hr. Abbé Moigno geliefert [1]).

Es sind indess einige Mängel mit dieser Beleuchtungsart verknüpft. Selbst die aufs Beste präparirte Magnesia wird unter dem Einfluss der intensiven Hitze, welche durch die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Leuchtgas hervorgebracht wird, etwas abgenutzt; sie nitrificirt sich etwas, was übrigens kein sehr erheblicher Mangel ist. Sie zeigt aber ausserdem den Uebelstand, sich merklich zu verflüchtigen, so dass nach Verlauf einiger Zeit, an der Stelle, wo der Flammenstrahl sie berührt, eine Höhlung entsteht, welche der Intensität der Flamme nachtheilig ist. Bei Anwendung von Wasserstoff an Stelle des Leuchtgases ist die Abnutzung noch erheblicher. Leuchtgas macht die Erneuerung der Magnesiastifte nach einigen Tagen erforderlich, Wasserstoff würde ihre Anwendung ganz unmöglich machen. Hr. Caron hat deshalb nach einem Ersatz der Magnesia gesucht und einen solchen in der Zirkonerde gefunden [2]). Der Ersparniss wegen lässt man nur den der Flamme ausgesetzten Theil aus Zirkonerde und den übrigen Theil des Stiftes aus Magnesia oder feuerfestem Thon bestehen. Billigere Darstellungsweisen des Sauerstoffs werden sicher auch die allgemeinere Anwendung dieses glänzenden Lichtes befördern.

Die in oben beschriebener Weise gereinigte Magnesia bildet ein ganz vorzügliches Material zur Darstellung feuerfester Tiegel und Ziegel. Schon im Jahre 1866 machte Hr. Caron [3]) auf den grossen Nutzen der Magnesia als feuerfeste Substanz in der Metallurgie, besonders des Eisens, aufmerksam. Es war aber für eine allgemeine Anwendung der Preis der Magnesia noch zu hoch, und ihr Gebrauch kam über die Benutzung kleiner Tiegel in chemischen Laboratorien, wo dies übrigens schon seit einer Reihe von Jahren statt hat, nicht

---

[1]) Les Mondes, XVI, 89 u. 308. [2]) Vergl. auch Tessié du Motay, Chem. News 1868, 276; Dingl. pol. J. CXCI, 252. [3]) Caron, Compt. rend. LXII, 296.

hinaus. Die Einführung des Siemens'schen Ofens und des Martin'schen Verfahrens in der Gussstahlfabrikation erheischten indess gebieterisch die Verwendung von Backsteinen, welche besser als die bisher gebräuchlichen dem Feuer widerstanden, was auch ihr Preis sein mochte. Ausserdem sank der Preis des natürlichen Magnesiumcarbonats am Platz Marseille von 250 auf 70 Frcs. für 1000 Kg. Wenn das Mineral gleich am Gewinnungsorte gebrannt würde, was weniger Hitze als das Kalkbrennen erfordert, und wobei das Gewicht um die Hälfte abnimmt, so würde der Preis noch mehr heruntergehen.

Das Caron'sche Verfahren zur Reindarstellung und zum Cohärentmachen der Magnesia ist oben schon mitgetheilt worden. Grössere Tiegel lassen sich nicht wie Ziegel durch starken Druck herstellen. Die Compression ist schwierig bei grossen Massen und auch in dem Falle, wo die Formen eine grosse Oberfläche haben, weil die Magnesia den Wandungen stark anhaftet. Zum Zweck der Herstellung von Tiegeln ist es daher vorzuziehen, die Magnesia auf nassem Wege zu agglomeriren.

Es wird dabei die Eigenschaft der Magnesia benutzt, dass sie stark geglüht und dann angefeuchtet beim Trocknen erhärtet. Diese Thatsache beruht ohne Zweifel auf einer chemischen Verbindung der Magnesia mit Wasser, welche indessen nicht durch eine merkliche Temperaturerhöhung angezeigt wird. Wie Hr. Caron beobachtet hat, entlässt in dieser Weise fest gewordene Magnesia ihr Wasser erst bei sehr hoher Temperatur. Durch die Calcination wird sie alsdann nicht nur nicht desaggregirt, sondern sie erhält im Gegentheil eine Härte und Widerstandsfähigkeit wie die gewöhnlichen Tiegel nach dem Brennen. Es folgt aus dieser Eigenschaft, dass die gebrannte Magnesia, welche zur Fabrikation von Tiegeln dient, einfach benetzt, in Formen gebracht, getrocknet und schliesslich gebrannt zu werden braucht. Zur inneren Bekleidung der Gussstahlöfen trägt man den Teig der angefeuchteten Magnesia auf die Wände auf. Bei der Benutzung der Oefen wird dieser Ueberzug von selbst gebrannt.

Es kommt zuweilen vor, dass, sei es, weil die Magnesia zu viel oder zu wenig Wasser aufgenommen hat, sei es, dass sie kieselige Stoffe enthält, die aus ihr angefertigten Gefässe vor oder nach dem Brennen nicht ganz die wünschenswerthe Festigkeit zeigen. Um ihr diese zu geben, brauchen sie nur in eine kalt gesättigte Lösung von Borsäure getaucht zu werden. Durch diese Operation wird die Magnesia nicht schmelzbarer, sondern es wird nur bewirkt, dass ihre einzelnen Theilchen fester unter einander zusammenhängen.

Die reine, stark gebrannte und fein gepulverte Magnesia kann auch im Zustande von Schlamm benutzt werden und kann dann sowohl die zartesten und durchscheinendsten Tiegel als auch die reinsten und complicirtesten Abdrücke geben. Hr. Caron meint, dass trotz der

Schwierigkeit ihres Formens im Vergleich mit der Porcellanmasse die Erde auch in der Keramik vortheilhaft zu verwenden sei.

Ein Gemisch von Magnesia mit gepulverter Kreide oder Marmor bildet mit Wasser eine plastische Masse, die, wenn sie einige Zeit hindurch dem Wasser ausgesetzt wird, eine Art von ausserordentlich hartem künstlichen Marmor liefert. Wird Magnesia mit einer Lösung von Chlormagnesium angerührt, so entsteht der weisseste und härteste aller Cemente (Sorel'scher Magnesiacement), der zur Herstellung von Ziegelsteinen, Feuersteinen, Ornamenten, Mosaik, künstlichem Elfenbein etc. verwandt wird. Für Ausführlicheres verweisen wir auf den Artikel „Mörtel und Cement" S. 577.

Die Magnesia alba des Handels, ein Gemisch von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydrat in sich nicht immer gleichbleibenden Verhältnissen, wird in der Regel durch Fällen der Lösung eines Magnesiumsalzes mit Soda dargestellt. Die Magnesiumsalze sind entweder Bittersalz oder Chlormagnesium. Das Präparat kommt als ein äusserst lockeres Pulver in den Handel. Wird die Lösung eines Magnesiumsalzes durch kohlensaures Alkali in der Hitze gefällt, so resultirt ein dichter, schwerer Niederschlag. Als solche dichte Magnesia alba ist auch wohl das Magnesiumcarbonat bekannt, welches sich beim Verdunsten einer Lösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser ausscheidet. Dies ist aber neutrales, wasserhaltiges Carbonat, das sich beim Kochen mit Wasser in basisches Salz verwandelt; das Wasser wirkt dabei als schwache Säure, welche einen Theil der Kohlensäure austreibt. Dies Präparat wird auch aus Dolomit dargestellt. Nach einer neueren Mittheilung des Hrn. Lemoine[1]) wird in der Fabrik von Washington bei Newcastle der grösste Theil der im Handel vorkommenden Magnesia aus Dolomit nach einem von Pattinson angegebenen Verfahren dargestellt. Das Princip desselben besteht darin, den Dolomit mit gasförmiger Kohlensäure unter einem Druck von fünf bis sechs Atmosphären zu behandeln. Das Magnesiumcarbonat löst sich zuerst und lässt sich auf diese Weise leicht vom Calciumcarbonat trennen. Man verfährt folgendermaassen: Der Dolomit wird getrocknet, möglichst fein gepulvert und mit kaltem Wasser in einen horizontalen Cylinder eingeschlossen, in welchem er durch eine mechanische Vorrichtung umgerührt werden kann. Eine Compressionspumpe treibt das aus Salzsäure und Marmor entwickelte Kohlensäuregas unter einem Druck von fünf bis sechs Atmosphären hinein. Die Lösung der zweifach kohlensauren Magnesia, welche auf diese Weise entsteht, wird in einen senkrecht stehenden Cylinder gebracht, in welchen man Wasserdampf leitet. Hierdurch entsteht neutrales Salz, welches man absetzen lässt, und nach dem Trocknen in

---

[1]) Lemoine, Bull. Soc. d'Encour. XX, 363; Chem. Centralbl. 1873, 588.

parallelepipedische Stücke schneidet, die in den Handel gebracht werden.

Die Hrn. Freydier und Dubreul[1]) schlagen nach einem französischen Patent zur Darstellung von Magnesiumsalzen folgenden Weg zur Zersetzung des Dolomits ein. Derselbe wird calcinirt und in Wasser aufgeschwemmt. Alsdann wird schweflige Säure hineingeleitet, wodurch er sich in Bisulfit verwandelt. Mit einer zweiten Portion Dolomit wird gefällt und der aus neutralen Sulfiten bestehende Niederschlag abfiltrirt und geröstet. Die Sulfite verwandeln sich in Sulfate, aus denen man das Magnesiumsulfat durch Wasser auszieht. Man kann die Sulfite auch durch Erhitzen mit Kohle zu Schwefelmetallen reduciren. Ersetzt man in obiger Reaction die schweflige Säure durch Schwefelwasserstoff, so erhält man direct Schwefelmetalle, und wenn man Dolomit anwendet, den man nur mässig in geschlossenem Raume geglüht hat, der also den grössten Theil des Calciums noch als Carbonat enthält, während das Magnesium zum grössten Theil als Oxyd vorhanden ist, so löst sich das letztere allein auf. Die Lösung des Sulfhydrats scheidet bekanntlich beim Erhitzen unter Entweichen von Schwefelwasserstoff Magnesia ab. Endlich kann man die Trennung von Magnesia und Kalk mittelst Zucker bewerkstelligen, indem man zum Klären der Zuckersäfte Dolomit anstatt Kalk benutzt. Der Kalk löst sich als Zuckerkalk auf, die Magnesia bleibt unlöslich zurück und kann zu den verschiedenen Salzen verarbeitet werden.

Die technische Verwerthung einiger anderer Magnesiumverbindungen hat besonders durch die Aufschliessung des Stassfurter Steinsalzlagers einen hohen Aufschwung genommen. Die in dem dortigen sogenannten Abraumsalze, das in einer Dicke von 65 Meter das Steinsalzlager bedeckt, vorkommenden Magnesium haltigen Mineralien sind:

1) Kieserit, $MgSO_4 + aq.$[2]);
2) Carnallit, $KMgCl_3 + 6H_2O$;
3) Polyhalit, $2CaSO_4, MgSO_4, K_2SO_4, 2H_2O$;
4) Tachhydrit, $CaCl_2, 2MgCl_2, 12H_2O$;
5) Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O$;
6) Schoenit oder Pikromerit, $K_2SO_4, MgSO_4, 6H_2O$;
7) Astrakanit, $Na_2SO_4, MgSO_4, 4H_2O$;
8) Boracit, $2Mg_3B_8O_{15}, MgCl_2 + 6H_2O$.

Es ist besonders der Kieserit, welcher wichtige Verwendung findet. Dies Mineral ist in Wasser so unlöslich wie Gyps und wird durch Aufnahme von Wasser zu einer festen cementartigen Masse. Erst durch lang andauernde Einwirkung des Wassers löst es sich

[1]) Freydier und Dubreul, Ber. chem. Ges. 1873, 1270. [2]) Der Wassergehalt ist wechselnd.

darin. Das Salz ist amorph, weisslich grau, durchscheinend, wird an der Luft durch Wasseraufnahme trübe. Seiner chemischen Beschaffenheit nach, entspricht es ungefähr einem bei 100° anhaltend getrokneten Bittersalz. Es tritt in der etwa 180 Fuss mächtigen „Kieseritregion" des Salzlagers in Zoll bis Fuss starken Bänken auf und wechsellagert mit Steinsalz, oder ist mit demselben fest verwachsen [1]). Obgleich nicht vorherrschender Bestandtheil dieser Region, charakterisirt es dieselbe als eine an schwefelsauren Verbindungen vorzugsweise reiche Salzablagerung. Im grossen Durchschnitt ist diese Abtheilung zusammengesetzt aus:

65	Thln.	Kochsalz,
17	„	Kieserit,
13	„	Carnallit,
3	„	Chlormagnesium,
2	„	Anhydrid.

Leitet man, wie Hr. Clemm [2]), der ein Patent auf dies Verfahren hat [3]), angiebt, bei Glühhitze Wasserdampf über Kieserit, so verliert dieser alle Schwefelsäure, welche fast ganz unzersetzt fortgeht; sie kann in gekühlten Bleikammern verdichtet werden. Gewöhnliches Bittersalz verliert unter gleichen Umständen nur einen Theil seiner Säure.

Herr Clemm benutzt den Kieserit auch zur Darstellung von Glaubersalz. Diese Verwendung des natürlich vorkommenden Magnesiumsulfats ist schon früher durch Hrn. Ramon de Luna [4]) eingeführt worden. Derselbe verarbeitet das natürliche spanische Bittersalz in der Weise, dass er ein Gemenge von $1^3/_4$ Thln. des leicht getrockneten Salzes und 1 Thl. Kochsalz zum dunkeln Rothglühen erhitzt; es geht Salzsäure fort, und es bleiben Natriumsulfat und Magnesia zurück. Diese Körper werden durch Auslaugen mit Wasser getrennt. Hr. Clemm zeigte, dass nicht nur durch Calcination, sondern auch auf nassem Wege die Zersetzung des Kochsalzes durch Kieserit vor sich geht. Werden beide Substanzen im Verhältnisse gleicher Molecule anhaltend mit Wasser gekocht, so zersetzt sich die ganze Menge des Kochsalzes, und es bildet sich das Doppelsalz $Na_2SO_4, MgSO_4$. Wird die Salzlösung, welche ausser diesem noch Chlormagnesium enthält, zur Trockne verdampft und der Rückstand in glühendem Zustande mit Wasserdämpfen behandelt, so entweicht Salzsäure, und das Doppelsalz bleibt mit Magnesia gemengt zurück. Durch Auslaugen trennt man ersteres von letzterer. Beim Abdampfen der Lauge fällt wasserfreies

[1]) Vergl.: Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, von J. Bischof, Bergrath und Director der Steinsalzwerke. Halle 1864. [2]) Clemm, Wagn. Jahresber. 1864, 256. [3]) Brevet d'invention du 6. Oct. 1863. [4]) de Luna, Ann. Chem. Pharm. XCVI, 104.

Natriumsulfat aus der Lösung. Das entsprechende Kaliumdoppelsalz zersetzt sich beim Abdampfen nicht in gleicher Weise. Setzt man aber eine Lösung von Kieserit und Chlorkalium einem Druck von zehn Atmosphären aus, so fällt alles Kali als Kaliumsulfat nieder. Es ist bekannt, dass aus einer Lösung; welche Magnesiumsulfat und Chlornatrium enthält, bei Winterkälte Natriumsulfat krystallisirt und Chlormagnesium in Lösung bleibt. Nach dieser Methode, die offenbar einfacher als die Clemm'sche ist, werden in Stassfurt durch Umsetzung von Kieserit- oder Magnesiumsulfatlösung mit Kochsalz bei Frostkälte grosse Mengen Glaubersalz (im Jahre 1873 etwa 150 000 Centner) gewonnen. Dasselbe ist, weil es eisenfrei ist, ein von den Glashütten sehr gesuchtes Product [1]).

Mittelst des Kalium- resp. Natriumdoppelsalzes lässt sich nach Hrn. Clemm auf folgende Weise Potasche und Soda darstellen. Dem Gemenge von Magnesia und Doppelsalz (s. oben) werden 25 bis 30 p. C. Holz- oder Steinkohle zugesetzt, und die Masse auf einem Herde aus Magnesit erhitzt. Die geschmolzene Masse lässt man in hermetisch verschlossenen eisernen Gefässen erkalten. Sie besteht aus Schwefelnatrium, Magnesia, Soda und überschüssiger Kohle. Die während des Schmelzens entweichende schweflige Säure wird auf Schwefelsäure verarbeitet oder in Magnesiamilch aufgefangen. Die poröse Masse wird mit Kohlensäure behandelt, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, welcher zur Verwerthung des darin enthaltenen Schwefels verbrannt oder mit schwefliger Säure oder mit Eisenoxyd behandelt wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Schwefel wird bis auf 300° erhitzt. — Die als secundäres Product in reichlicher Menge auftretende Salzsäure lässt man von porösem gebrannten Thon absorbiren, welcher beim Auslaugen Chloraluminium giebt. Man würde auch mit Vortheil die Salzsäure zur Lösung des bekannten Thonerdeminerals Bauxit verwenden. Setzt man zu dieser Lösung 1 Mol. des Kaliumdoppelsalzes und 2 Mol. Kieserit, so findet folgende Umsetzung statt:

$$Al^2 Cl^6 + K_2 SO_4, Mg SO_4 + 2 Mg SO_4 = K_2 SO_4, Al_2 (SO_4)_3 + 3 Mg Cl_2.$$

Alaunmehl fällt nieder und Chlormagnesium bleibt in Lösung.

Diese Methode der Soda- und Potaschegewinnung soll einige Vorzüge vor dem Leblanc'schen Process besitzen, scheint jedoch keinen Eingang in die Technik gefunden zu haben.

Die Verwendung des Kieserits zur Darstellung von Glaubersalz und Kaliumsulfat, welch letzteres Salz nicht allein für die Potaschefabrikation, sondern auch für die Zwecke der Landwirthschaft bereitet wurde, hat in neuerer Zeit in Stassfurt abgenommen; dagegen hat die Berei-

---

[1]) Vergl. Frank, Stassfurter Kaliindustrie in diesem Ber. S. 366, ebenso Grüneberg, Potasche, S. 404.

tung von krystallisirtem Bittersalz, hauptsächlich in den Fabriken von **Vorster & Grüneberg** (jetzt Stassfurter chemische Fabrik; Actiengesellschaft), eine bedeutende Ausdehnung und grosse Wichtigkeit erlangt [1]). Das Abraumsalz enthält, wie oben angegeben, etwa 16 p. C. an Kieserit. Das Magnesiumsulfat muss also von einer grossen Menge fremder Salze befreit werden. Das zur Erreichung dieses Zweckes angewandte Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Kieserits, in kaltem Wasser sehr schwer löslich zu sein und darin durch Auflösung des die einzelnen Kieserittheilchen zusammenkittenden Kochsalzes zu einem feinen stärkemehlartigen Product zu zerfallen. Das Abraumsalz und die magnesiumsulfathaltigen Rückstände der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit werden auf feine Siebe gebracht und diese in Wasser gehängt. Die löslichen Salze: Kochsalz, Chlorkalium, Carnallit, Chlorcalcium etc., werden gelöst, während der in der Lauge unlösliche Kieserit als feines Mehl durch die Maschen des Siebes geht. Auf den Sieben bleiben grössere Steinsalzstücke, Anhydrit und sonstige erdige Unreinigkeiten zurück. Lässt man das abgesetzte Kieseritmehl unter einem Strome kalten Wassers durch eine lange Rinne fliessen, so setzt sich zuerst der schwere Anhydrit ab, dann der Kieserit, während ein feiner, etwas Boracit enthaltender Thonschlamm durch das Wasser mit fortgerissen wird. Das Kieseritmehl wird dann in conische hölzerne Formen gebracht, worin es zu einer steinharten cementartigen Masse erstarrt. Dies Erhärten beruht darauf, dass ein Theil der schwefelsauren Magnesia 7 Aeq. Wasser aufnimmt, krystallisirt und das so entstandene Bittersalz das Kieseritmehl zusammenkittet. Diese „Kieseritsteine" liefern geglüht und gemahlen eine schwefelsaure Magnesia von 80 bis 90 p. C. mit nur 1 bis 2 p. C. Kochsalz, die für gewisse Industriezweige, besonders zur Appretur der Baumwollgewebe ohne Weiteres Verwendung finden kann. Zur Darstellung von krystallisirtem Bittersalz werden die Steine, nachdem sie an der Luft etwas verwittert, d. h. durch Aufnahme von Wasser löslicher geworden sind, in heissem Wasser unter Einströmen von Dampf gelöst. Die Laugen geben beim Erkalten in flachen eisernen Gefässen reichliche Krystallisationen von Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$). Die Krystalle werden durch Waschen mit reinem kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und bei einer Temperatur, welche, um Verwitterung zu vermeiden, 30° nicht übersteigen darf, getrocknet. Zu Stassfurt werden in dieser Weise sehr beträchtliche Mengen Bittersalz dargestellt [2]).

Von den etwa 16 p. C. des in dem Abraumsalze enthaltenen schwefelsauren Magnesiums werden beim jetzigen Stande der Fabrikation

---

[1]) **J. Michels**, Wagn. Jahresber. 1868, 305; Dingl. pol. J. CCIV, 76. — **H. Grüneberg**, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 238. [2]) Vergl. **Frank**, Stassfurter Kaliindustrie, in diesem Ber. S. 362.

10 p. C. gewonnen. Da nun von diesem Abraumsalze im Jahre 1872 beispielsweise in Stassfurt 4 Millionen Centner, im benachbarten Leopoldshall 6 Millionen, in Summe also 10 Millionen Centner gefördert wurden, so könnte sich die Production an Kieserit auf 1 Million Centner per Jahr belaufen. Trotz des sehr bedeutenden Exportes nach England und Amerika trat in Stassfurt eine Ueberproduction ein, wie dies bei leicht gewinnbaren Fabrikaten immer der Fall zu sein pflegt. Der Preis des Kieserits wurde dadurch auf ein Minimum, auf 3 Pfg. pro Centner, herabgedrückt. Ein Theil der Fabrikanten gab den Kieseritbetrieb wieder auf; und augenblicklich wird ungefähr $^1/_3$ von dem producirt, was gewonnen werden könnte, wenn die Fabrikanten Werth auf den Artikel legten. Dies Drittel repräsentirt das immerhin respectable Quantum von 360 000 Ctr. per Jahr [1]).

Der grösste Theil dieses Bittersalzes wird in England zur Appretur leichter baumwollener Gewebe benutzt. In Manchester allein werden zu diesem Zwecke wöchentlich 3000 Centner verbraucht. England producirte vor der Entwickelung der Kieseritindustrie jährlich etwa 240 000 Ctr. Magnesiumsulfat aus Dolomit. Nach Hrn. J. H. Swindells [2]) wird dabei in folgender Weise verfahren. In einen hölzernen, mit dicken Bleiplatten (am Boden und drei Fuss hoch an den Wänden sind Steinplatten) ausgefütterten Kasten werden etwa 60 Ctr. Dolomit gebracht. Dazu kommen 12 Ballons Schwefelsäure und so viel Wasser, dass die Flüssigkeit ein Volumgewicht von 1·125 bis 1·150 hat. Dann wird Dampf eingelassen. Nach 8 bis 12 Stunden, wenn die Flüssigkeit genügend neutral ist und ein Volumgewicht von 1·2 bis 1·25 zeigt, wird sie in ein grosses Absatzgefäss abgelassen, wo sie noch genau neutralisirt wird und etwa vorhandenes Eisen ausgefällt wird. Nach drei bis vier Stunden wird sie in eiserne Abdampfpfannen gehebert und bis zu einem Volumgewicht von 1·33 concentrirt. Dann kommt sie in Kühlgefässe aus Holz oder Stein, in welchen das Salz krystallisirt. Die Darstellung der schwefelsauren Magnesia aus Kieserit ist offenbar vortheilhafter und ist berufen, die Darstellung aus Magnesit oder Dolomit vollständig zu verdrängen. Nach neueren Nachrichten [3]) wird der einzige englische Fabrikant, welcher noch Magnesit anwendet, diese Fabrikation aufgeben, um gleichfalls das Bittersalz aus Kieserit darzustellen.

Die Verwendungen des Kieserits [4]) werden immer vielseitiger. Der Hauptconsum findet, wie schon oben erwähnt wurde, in den Appreturanstalten Englands zum Beschweren der baumwollenen Ge-

---

[1]) Diese, sowie manche andere Angaben über die Stassfurter Magnesiaindustrie verdankt der Berichterstatter dem ausserordentlich bereitwilligen Entgegenkommen des Hrn. Dr. H. Grüneberg. [2]) Swindells, Wagn. Jahresber. 1867, 252. [3]) Privatmittheilung von Seiten des Hrn. Dr. H. Grüneberg. [4]) H. Grüneberg, Ber. d. chem. Ges. 1872, 840.

webe statt. Neben der gleichfalls schon erwähnten Glaubersalzdarstellung ist sodann die des Kaliumsulfats von besonderer Wichtigkeit. Dies von Herrn H. Grüneberg eingeführte Verfahren besteht darin, dass durch Lösung bestimmter Mengen von Kieserit und Chlorkalium in der Hitze und darauf folgende Krystallisation ein Doppelsalz von der Zusammensetzung des Schoenits erhalten wird, welches seinerseits wiederum durch Chlorkalium zersetzt wird, wobei Kaliumsulfat, Schoenit und Carnallit resultiren. Diese Salze werden durch Krystallisation getrennt. Diese Fabrikation wurde anfangs lebhaft betrieben, so dass der Preis des Kieserits von 3 Pfennig pro Centner wieder auf 3 Silbergroschen stieg. Sie ist jetzt aber wieder aufgegeben worden [1]).

Die Schwefelsäure des Magnesiumsulfats wird dazu benutzt, um Permanentweiss aus Chlorbariumlösung zu fällen. Auch zur Fällung anderer schwerlöslicher Sulfate, wie Alaun, kann der Kieserit natürlich benutzt werden.

Nicht unerheblich ist der Consum des Kieserits in der Landwirthschaft, seitdem von Hrn. Pincus nachgewiesen worden ist, dass das schwefelsaure Magnesium den Gyps, namentlich in der Kleedüngung, zu ersetzen, ja denselben in seinen Erfolgen zu überbieten vermag. Die Verwendung des Bittersalzes in der Heilkunde ist von Alters her bekannt.

Leider haben die Versuche, das schwefelsaure Magnesium zum Klären und Entfärben der Rübensäfte zu verwenden (Verfahren von Morgenstern), keine ganz befriedigende Resultate ergeben. Wie es scheint, eignet sich das Chlormagnesium besser dazu [2]). Auch das Bleichverfahren nach Tessié du Motay, welches darauf beruht, dass die Lösung des grünen mangansauren Kaliums durch Zusatz von schwefelsaurem Magnesium in übermangansaures Kalium übergeführt wird [3]), hat die versprochenen Erwartungen nicht erfüllt.

Der Verwendung des Kieserits in der Alaunfabrikation ist oben schon Erwähnung gethan. Auch ist das Salz zur Darstellung eines Stuckmarmors empfohlen worden. 2 Aeq. Magnesiumsulfat und 1 Aeq. Kalk werden mit einander vermischt, gebrannt und dann fein gemahlen. Das Product erhärtet, mit Wasser angerührt, schnell zu einer marmorähnlichen Masse.

Magnesiumsulfat ist ferner nach Hrn. Reimann in der Färberei von Wolle mit Anilinfarben, besonders mit Hofmann's Violett und Phenylviolett, von günstigstem Einfluss. Diese Farben widerstehen bei Gegenwart von Magnesiumsulfat besser der Wirkung der Soda und der Seife, vermuthlich weil sich unlösliche Magnesiumverbindungen

[1]) Vergl. Frank, Stassfurter Kaliindustrie, dieser Ber. S. 364, sowie Grüneberg, Potasche, dieser Ber. S. 404. [2]) Vergl. Frank, a. a. O., dieser Bericht S. 375. [3]) Tessié du Motay, Wagn. Jahresber. 1867, 652.

bilden, welche keine Wirkung auf den Farbstoff ausüben, und eine die Farbe verändernde Wirkung des Alkalis paralysirt wird[1]).

Der Kieserit und das Bittersalz sind auch zur Schwefelsäurefabrikation verwendbar. Wird Magnesiumsulfat mit Kohle geglüht, so entweicht alle Schwefelsäure in Form von schwefliger Säure und Magnesia bleibt zurück. Es findet folgende Reaction statt:

$$MgSO_4 + C = CO + SO_2 + MgO.$$

Wenn wir noch hinzufügen, dass das schwefelsaure Magnesium auch in der Telegraphie zur Herstellung constanter Batterien benutzt wird, so dürften die meisten nützlichen Verwendungen aufgezählt sein. Diese alle genügen aber noch bei Weitem nicht, um die grossen Quantitäten Kieserit, welche Stassfurt und Leopoldshall liefern, zu bewältigen. Eine noch allgemeinere Verwendung grosser Massen des Materials wird mehrfach angestrebt.

Ein anderes Product der Stassfurter Industrie, das Chlormagnesium, wird jetzt auch in mannichfacher Weise in der Technik benutzt. Es dient nach einem Patent von Hrn. Townsend zum Schlichten baumwollener Gewebe; ferner zur Herstellung der Süvern'schen Desinfectionsmasse, des Sorel'schen Magnesiacements, zur Darstellung von Chlorbarium, wobei es Chlorcalcium oder Manganchlorür zu vertreten vermag (vergl. indess S. 518). Es ist weiter ein gutes Feuerlöschmittel und kann zum Tränken von Holz in feuergefährlichen Gebäuden Verwendung finden, ferner zur Fabrikation künstlicher Steine mit Sand und Wasserglas, zum Besprengen von Strassen, um sie feucht zu erhalten. Stassfurt producirte im Jahre 1873 etwa 130 000 Ctr. krystallisirtes und geschmolzenes Chlormagnesium[2]).

Das in der Natur in beträchtlicher Menge vorkommende[3]) Magnesiumcarbonat, der Magnesit, spielt nicht nur eine wichtige Rolle in der Darstellung von Magnesiapräparaten, sondern auch als Kohlensäurequelle. Durch Erhitzen bis zu mässiger Rothgluth wird die Kohlensäure ziemlich vollständig ausgetrieben. In der Fabrikation moussirender Getränke wurde früher der Magnesit meistens durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt. Diese Zersetzung ist ziemlich unvollständig, und der Aufwand an Schwefelsäure nicht unbeträchtlich. Nach Hrn. Schwarz[4]) in Graz ist der Magnesit in kleinen eisernen Gasretorten von 2 bis 3 Fuss Länge zu erhitzen. Die so erhaltene Kohlensäure zeichnet sich vor der Verbrennungskohlensäure durch grosse Reinheit und absolute Geruchlosigkeit aus und dürfte nicht nur zur Bereitung moussirender Getränke, sondern auch zur Darstellung

---

[1]) Revue hebdomadaire de chimie 1874, 129. [2]) Vergl. S. Frank, a. a. O., dieser Bericht S. 374. [3]) Z. B. in Baumgarten und Frankenstein in Schlesien, bei Hrubschitz in Mähren, Kraubat in Steiermark, auf der Insel Euböa etc. [4]) Schwarz, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 25.

von doppeltkohlensaurem Natron, von Bleiweiss etc., selbst für die Zuckerfabrikation billig genug sein. Der in den Retorten zurückbleibende Magnesit kann zu den trefflichen Caron'schen feuerfesten Tiegeln und Backsteinen sowie zu hydraulischen Mörteln benutzt werden.

Hr. Cobley[1]) hat ein Patent auf die Darstellung eines Magnesiumsilicates genommen, welches er Asbestin nennt. Dasselbe ist plastisch und dient zur Darstellung feuerfester Tiegel. Die Caron'schen Tiegel haben in dem Fehlen der Kieselsäure jedenfalls einen Vorzug vor jenen.

Magnesiumhypochlorit (Ramsay's Bleichflüssigkeit) wird zuweilen für das Bleichen zarterer Stoffe und von Stroh dem Eau de Javelle, Chlorkalk und Chlorwasser vorgezogen. Die Herren Bolley und Jokisch[2]) haben eine Chlormagnesiumlösung mit einer gleich starken Chlorkalklösung verglichen, und sind für erstere zu besseren Resultaten gelangt. Das Bleichen geht rascher und gleichwohl in milderer Weise vor sich. An der Luft zersetzt sich die Chlormagnesia leichter. Beim Bleichen von Stroh tritt nicht wie bei der Anwendung von Chlorkalk eine vorhergehende Bräunung ein. Die leichtere Zersetzbarkeit des Magnesiumhypochlorits, die Unlöslichkeit der Magnesia in Wasser, das Fehlen der Nebenwirkung einer ätzenden alkalischen Erde bilden gewisse Vorzüge.

(Hinsichtlich der für Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumpräparate ertheilten Auszeichnungen vergl. die für chemische Präparate, pharmaceutische Präparate und Dünger gegebenen.)

---

[1]) Cobley, Wagn. Jahresber. 1864, 258. [2]) Dingl. pol. J. CLXXXII, 79.

Mörtel und Cement.

Von **Friedrich Knapp,**
Professor der techn. Chemie in Braunschweig.

Steigender Wohlstand einer Nation, namentlich aber ein rasches Steigen des Wohlstandes, hat naturgemäss eine steigende Baulust zur Folge, die sich in der Vermehrung der Wohnhäuser, in der Ausführung zahlreicher öffentlicher Bauten kund giebt; längst gefühlte Bedürfnisse und neu aufgetauchte machen sich dann Luft. Dies gilt für das Deutsche Reich schon in den vorhergegangenen Jahrzehnten, es gilt in verdoppeltem Maasse für den Zeitraum zwischen der letzten Londoner und der Wiener internationalen Industrieausstellung. Denn in diesem Zeitraume treten noch die tiefgreifenden Motive einer freieren Entwickelung in der Gesetzgebung — Gewerbefreiheit und Freizügigkeit — hinzu und bewirken ein bis dahin nicht gekanntes schnelles Wachsthum der grossen Städte. Eine solche Zeit der gesteigerten Baulust und des gesteigerten Baubedürfnisses in Städten und Verkehrswegen widmet natürlich den Baumaterialien mehr Aufmerksamkeit und Umsicht, es erweitert sich die Kenntniss, es vertieft sich die Erkenntniss derselben. In diesem Sinn gehört die mit der Wiener internationalen Industrieausstellung abschliessende Periode zu den ungewöhnlich fruchtbaren und nicht am wenigsten im Bereich des hier abzuhandelnden Gegenstandes der mörtelartigen Baumaterialien, der Kalkmörtel, der hydraulischen Kalke, der Cemente, der in Luft und der in Wasser bindenden. Natürliche Producte aller Art werden aufgesucht, studirt, praktisch verwerthet; neue Methoden werden aufgegriffen, bereits eingeführte verbreiten sich zusehends; eine rege Thätigkeit entwickelt sich in der wissenschaftlichen Ergründung der Principien der Herstellung und denen der Anwendung; ein lebhafter Austausch der Erfahrung mit den Ansichten, der empirischen Praxis mit dem wissenschaftlichen Studium breitet sich befruchtend über das gesammte Gebiet aus. Fortschritte nach verschiedenen Richtungen sind zu verzeichnen.

Portlandcement.

Seit der Einführung der fabrikmässigen Gewinnung von Portlandcement in Deutschland durch Dr. Hermann Bleibtreu im Jahre 1852 hat dieser Zweig sehr bedeutende Ausdehnung erfahren und es entstehen noch fortwährend neue ihm gewidmete Anstalten. Folgendes ist ein Verzeichniss der bekanntesten gegenwärtig bestehenden Firmen.

Der bedeutendste Platz für Portlandcementfabrikation ist Stettin: die älteste Fabrik ist die von Bleibtreu mit Consul Gutike errichtete, später wurde die Quistorp'sche auf der Insel Misdroy, neuerdings die Fabrik „Stern", Töpfer & Granitz errichtet. Es folgen von Norden nach Süden:

Portlandcementfabrik Cammin-Gristow in Pommern, Gebr. Sillem, Palhude, Schleswig-Holstein, O. F. Alsen & Sohn, Itzehoe bei Hamburg, J. E. Vitter zu Emden, Gebr. Heyn in Lüneburg, Bonner Bergwerks- und Hüttenverein (H. Bleibtreu), Elsner & Co., Tarnowitz, Oberschlesien, Hirschberger Portlandcementfabrik, Hirschberg; früher Pistorius & Co., Prüssing & Planck, Vorwohle in Braunschweig, Böcking & Dietsch, Malstadt bei Saarbrücken, Dyckerhoff & Söhne, Biberich a./Rh., Kraft & Saulich, Perlmoos in Tyrol.

Unter den am Fuss der östlichen Alpen häufigen Kalkmergeln kommen zuweilen Arten vor, die von Natur ein zu Portlandcement gerade passendes Mischungsverhältniss von Thon und Kalk besitzen. So zu Perlmoos in Tyrol; ein Lager für Jahrhunderte unerschöpflich, von A. Saulich[1]) ausgebeutet auf Portlandcement, dem Inhaber eines Patentes auf besonders dazu geeignete Brennöfen.

G. Feichtinger[2]) fand bei der Analyse dieses Mergels und des daraus gewonnenen Portlandcementes in 100 Thln.

---

[1]) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.; 1865, 274. [2]) G. Feichtinger, Dingl. pol. J. LXXIV, 483.

Mergel

Kohlensauren Kalk	70·64	
Kohlensaure Magnesia	1·02	
Eisenoxyd	2·58	
Thonerde	2·86	
Schwefelsauren Kalk	0·34	
Wasser, organische Substanz	0·79	
Löslich in Salzsäure		78·23
Kieselerde	15·92	
Thonerde	3·08	
Eisenoxyd	1·40	
Kali	0·55	
Natron	0·82	
Unlöslich in Salzsäure		21·77
		100·00

Cement

Kalk	57·18
Bittererde	1·32
Thonerde	9·20
Eisenoxyd	5·12
Kali	0·58
Natron	0·70
Kieselerde	23·36
Kohlensäure	1·90
Schwefelsäure	0·64
	100·00

Bemerkenswerth ist der grosse Betrag des thonigen Mergels an Alkalien. In dem in Salzsäure unlöslichen Theil würde er 2·5 p. C. Kali und 3·8 p. C. Natron, zusammen 6·30 p. C. ausmachen, während der berühmte Medwaython nur 4·0 p. C. enthält. Die procentische Zusammensetzung des Cementes kommt dem besten künstlichen Portlandcement, z. B. aus der Bonner Fabrik, äusserst nahe.

Gewisse stark bituminöse Kalksteine, wie solche in Frankreich und Deutschland vorkommen, lassen sich ohne allen Brennstoff in offenen Meilern brennen. In diesem Zustande, wo bereits alles Bitumen zerstört, aber noch wenig oder keine Kohlensäure entwickelt wird, lassen sie sich leicht auf einem Kollergang fein mahlen. H. Frühling[1]) empfiehlt, wo sich solche Kalksteine in der Nähe von bituminösen thonigen Schiefern finden, beide in dem passenden Verhältniss einem solchen vorläufigen Brande zu unterwerfen, weil sie sich dann auf

[1]) H. Frühling, Notizbl. des deutsch. Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1870, 180.

trocknem Wege, ohne dass Kalkkörner in der Masse bleiben, aufs Innigste mischen lassen und einen guten Portlandcement geben. — Derselbe lenkt die Aufmerksamkeit der Praktiker auf die schieferigen Plattenkalke, wie sie sich nördlich von den Vogesen, im Berglande Hessens, in der hannoverschen Ebene nördlich vom Harz, zwischen dem Göttinger Walde und dem Harze und vielen anderen Orten vorfinden. Jene Plattenkalke kommen den jungen Kalkmergeln, von denen sie in physikalischen Eigenschaften sehr abweichen, in chemischer Beziehung sehr nahe. Sie geben ohne weiteren Zusatz, bis zum Sintern gebrannt, ein schweres scharfkantiges, nicht leicht zu mahlendes Product von angenehm grauer Farbe, welches sich als guter Portlandcement verhält. — In derselben zuletzt genannten Gegend, nämlich am sogenannten „Hilsse" zu Vorwohle, in der Nähe von Holzminden, sind neuerdings treffliche Materialien zu Portlandcement durch Ingenieur Prüssing aufgefunden worden: Kalk und Thon. Der Kalk enthält 8 p. C. unlösliche Theile (Kieselsäure und Thonerde). Die Thone, zwei Sorten, ergaben in der Analyse:

	I.	II.
Kieselerde	52·60	51·37
Thonerde	22·64	19·82
Eisenoxyd	8·38	12·36
Kalk	0·49	0·50
Magnesia	0·12	0·11
Kali, Natron	1·95	2·61
Wasser	12·60	11·79
Kohlensäure	—	0·52

Eine dritte Sorte dort vorkommenden Thons enthält 3·5 p. C. Alkalien. Die Qualität beider Materialien an demselben Fundort, dicht bei der Eisenbahn, und der unerschöpfliche Reichthum des Vorkommens hat Anlass zur Ausbeutung in einer mit dem Jahreswechsel 1873/74 eröffneten Fabrik mit 300 000 Thlrn. Capital gegeben. — Dass zu Cement, auch zu Portlandcement, brauchbare Materialien viel verbreiteter sind als man früher annahm, beweisen zahlreiche andere Unternehmungen und Beobachtungen. Hierher gehört auch die von C. A. M. Balling[2]) gemachte, dass manche Grünsteine dazu tauglich sind. Ein solcher, und zwar ein Diabas vom Augustischacht in Drkolnov (Oesterreich), mit dem 1·5fachen Gewicht gebrannten Kalk gemischt, gab nach dem Brennen einen durch den hohen Eisengehalt (über 16 p. C. des Diabas) ziemlich dunkel gefärbten, langsam

[1]) H. Frühling, Notizbl. des deutsch. Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1870, 107. [2]) C. A. M. Balling, Oesterr. Zeitschr. 1871, XIX, 274.

und ohne Wärmeentwickelung stark erhärtenden Cement. Er glaubt, dass ebenso Trachyte und Phonolite verwendbar seien.

Bei der Analyse eines Portlandcements des Bonner Bergwerks- und Hüttenvereins fand G. Feichtinger[1]) in 100 Thln.:

Kalk	57·18
Magnesia . . .	1·32
Thonerde . . .	9·20
Eisenoxyd . . .	5·12
Kali.	0·58
Natron	0·70
Kieselsäure . . .	23·36
Kohlensäure . .	1·90
Schwefelsäure . .	0·64
	100·00

also nur unbedeutende Verschiedenheiten gegen den englischen Portlandcement.

Die nach Bleibtreu's Methode arbeitende Fabrik auf der Insel Wollin bei Misdroy verwendet bekanntlich unmittelbar bei der Anstalt gewonnene Kreide und einen aus der Umgegend von Stettin bezogenen Thon. Wie Grüneberg[2]) mittheilt, wird die Kreide auf Rundherden unter Wasserzufluss unter umlaufenden Rührwerken in Schlempe verwandelt, die durch ein Sieb zuerst in 30 m lange Schlämmcanäle rinnt und nach Abscheidung der sandigen Theile sich in einem Klärbehälter zum Absetzen sammelt, was nach Umständen zehn Tage bis vier Wochen dauert. Der Thon wird in Trockenhäusern getrocknet und fein gemahlen. Kreidebrei und Thonmehl, im Verhältniss von ungefähr 2 Vol. zu 1 Vol. gemischt, durch einen Thonschneider passirend und in Ziegel geformt, werden getrocknet, wozu drei bis vier Wochen erforderlich, und nach dem Trocknen gebrannt. Zu dem Ende schichtet man die Ziegel in cylinderförmigen Oefen (50 Fuss hoch bei 10 Fuss Weite) mit dem Brennstoff (Coke mit etwas Holz zum Anzünden) und regulirt den Brand durch Züge über der Sohle zum Eintritt der Luft und einen Schieber an der kaminartig zulaufenden Gicht des Ofens. Der Brand dauert drei Tage, die Abkühlung acht Tage. Den Schluss bildet die Zerkleinerung des gebrannten Cements, zuerst zwischen cannelirten Walzen oder Brechkasten, dann auf Mahlgängen mit französischen Mühlsteinen, von wo der Cement direct in Versandtfässer fällt. Ein geringer Zusatz von Soda vor dem Brennen beschleunigt die Erhärtung wesentlich. — Die Anstalt hat sich rasch von einer Production von 40 Tonnen täglich auf 80 Tonnen (zu 4 Ctr.) mit 200 Arbeitern gehoben.

[1]) G. Feichtinger, Dingl. pol. J. CLXXIV, 434. [2]) Grüneberg, Dingl. pol. J. CLXXVI, 405 u. CLXXVII, 78.

Der sogenannte Medinacement von **Francis brothers & Pott** in London [1]), vom gewöhnlichen Portland unterschieden durch geringeren Gehalt an Kieselerde und Kalk bei höherem Gehalt an Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia, steht an Festigkeit gegen jenen zurück, soll aber dem Seewasser besser widerstehen, worauf **Heeren** aufmerksam macht.

Auch dolomitische, also Magnesia in grösseren Beträgen haltende, Kalke können unter Umständen mit Vortheil zu Portlandcement Anwendung finden, wie dies **L. Erdmenger** [2]) für ein solches Material aus dem Zechstein nachwies. Das Gestein bestand in drei aufeinander folgenden, aber etwas von einander abweichenden Schichten, aus:

	1.	2.	3.
Kalk- und Magnesiacarbonat	86·5	93·0	96·3
Eisenoxyd und Thonerde	5·0	1·2	1·8
Kieselerde und in Säuren unlöslich . .	7·5	5·0	2·6

mit 31 bis 33 p. C. Magnesia. Als Versatz diente ein Thon, bestehend aus:

Kieselerde u. Unlöslichem.	Thonerde u. Eisenoxyd.	Gebund. Wasser.
55·4	34·5	9·5

Die aus dem Gemisch beider Materialien nach den bekannten Regeln bei hoher Temperatur erbrannten Cemente enthielten:

	1.	2.	3.
Kalk	52·4	49·0	47·5
Magnesia	20·6	27·2	30·1
Thonerde und Eisenoxyd	10·9	7·1	8·8
Kieselerde und Unlösliches . . .	16·7	16·5	13·4

Sie erwärmten sich beim Anmachen mit etwa der Hälfte Wasser kaum, nur um 1 bis 1·5° C., hatten ein Volumgewicht von 2·9 bis 3·2 und verhielten sich wie ein guter Portlandcement. Aus einer Reihe von empirischen Proben mit abgestuften Mischungsverhältnissen, woraus der obige Cement als das passendste hervorging, zog **Erdmenger** den Schluss, dass das Verhältniss der Säuren (zu denen er auch Thonerde und Eisenoxyd hier zählt) zu dem Kalk am besten wie 1 : 2 genommen werde. Dabei sei aber der Kalk allein, mit Ausschluss der Magnesia, in Rechnung zu ziehen, von der er glaubt, dass sie frei und als unthätiger Gemengtheil in dem Cemente enthalten sei.

Schon von verschiedenen Seiten ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass Gemenge von Portlandcement und gemeinem Kalk sich hydraulisch verhalten, selbst dann noch, wenn der letztere vorwiegt. Dieses Verhalten kann erhebliche Ersparnisse bei Bauten gewähren und es

[1]) **Heeren**, Mittheilungen des hannov. Gewerbvereins; 1869, 254.
[2]) **L. Erdmenger**, Dingl. pol. J. CCIX, 286.

fragt sich nur, wie weit man ohne Nachtheil der Güte des Mörtels gehen kann. v. Wartha[1]) hat in dieser Beziehung gefunden, dass englischer Portlandcement bis zu 10 p. C. gebrannten Kalk verträgt. Ob der Kalk gelöscht oder ungelöscht zugesetzt wurde, ist nicht angegeben. Manger warnt jedoch in seinem unten erwähnten Buche ausdrücklich vor dem ungelöschten Kalk und schreibt Kalkmilch als die richtige Form vor.

Als ein grosser Fortschritt in der Fabrikation von Portlandcement ist die Einführung der Ringöfen zu bezeichnen, insofern bei dem Brennen der erforderlichen andauernd hohen Temperatur gegenüber Brennstoffersparniss von besonderer Wichtigkeit ist. Es ist namentlich das Ofensystem von Hoffmann-Licht bis zu 16 Abtheilungen, welches in der letzten Zeit viel Verbreitung mit bestem Erfolge gewonnen hat. Selbstverständlich ist es nur für Betriebe im grossen Maassstabe mit stetigem Absatze geeignet.

Hydraulische Kalke.

Die hydraulischen Kalke im engeren Sinne, mit dem Romancement als Prototyp an der Spitze, spielen in Deutschland durch das reichliche und vielfältige Vorkommen brauchbaren Materials noch immer eine hervorragende Rolle, obwohl einigermaassen bedrängt durch steigenden Mitbewerb des Portlandcements. Viele Muschelkalke gehören hierher; ferner die bituminösen Schiefer- und Stückkalke des Jura und Keuper, auf die H. Frühling[2]) namentlich in Bezug auf den billigen Brand durch den starken Gehalt an organischer Substanz aufmerksam macht, endlich die Mergel am Fusse der Alpen und in Ungarn. Die Kenntniss der letzteren und zwar der Umgegend von Lábatlan (Komorner Comitat in Ungarn) hat v. Wartha[3]) durch Untersuchung ihres chemischen Bestandes und ihres Verhaltens erweitert. Er fand darin:

	roh		gebrannt
Kohlensauren Kalk	51·04	Kieselerde	30·76
Kohlensaure Magnesia	3·61	Thonerde	7·59
Kohlensaures Eisenoxydul	1·94	Eisenoxyd	5·50
Kohlensaures Manganoxydul	0·52	Manganoxyd	2·39
Gebundenes Wasser	1·52	Kalk	39·06
In Säure löslich	58·63	Magnesia	2·40
„ „ unlöslich	41·37	Kali und Natron	1·88
	100·00	In Säure löslich	89·58
		„ „ unlöslich	10·30
			99·88

[1]) v. Wartha, Dingl. pol. J. CCII, 527. [2]) H. Frühling, Notizbl. des deutschen Vereins für Ziegelfabrikation etc. 1870, 180. [3]) v. Wartha, Dingl. pol. J. CCII, 527.

Der Betrag an dem in verdünnter Säure unlöslichen Bestande ist ungewöhnlich und selbst für Portlandcement zu hoch. Dies bestimmte zu Versuchen mit Versatz von gewöhnlichem Kalkstein. Ein solcher (mit 98·7 p. C. Ca O im gebrannten Zustand) gab sehr gute Resultate im Verhältniss von 15 p. C. zugesetzt. Das Verhältniss liess sich von 5 bis 20 p. C. abändern und ist damit ein bequemes Mittel gegeben, die Eigenschaft des Cements nach Bedürfniss zu modificiren. Der Kalkstein wird dem Mergel gleich von Anfang zugesetzt und mit diesem gebrannt und gemahlen. Bei Anwendung eines weniger reinen gebrannten Kalks (94·7 p. C. Ca O) verhielt sich der Cement schlecht und fing bei Versatz mit 7 p. C. schon an zu treiben.

Aehnliche Studien über die Tyroler Mergelkalke verdankt man v. Kripp [1]). Sie beziehen sich auf das Vorkommen bei Häring (Tyrol) im Hangenden der Kohlenflötze, worin sie über einem bituminösen Kalk ein mächtiges Lager bilden in drei Schichten, deren mittlere den hydraulischen Kalk liefert. Als chemischer Bestand ergab sich:

		Schichte		
		untere	mittlere	obere
Kohlensaurer Kalk		74·53	66·20	57·85
Kohlensaure Magnesia		3·63	4·44	5·44
Kieselerde		12·81	18·15	22·11
Thonerde		3·71	4·73	7·20
Eisenoxyd		1·76	2·22	3·32
Kalk		0·42	0·39	0·60
Magnesia		0·21	0·17	0·32
Kali		0·59 (Kali und Natron)	0·95	1·18 (Kali und Natron)
Natron			0·27	
Wasser, Organische Substanzen		2·13	1·87	2·04
		99·79	99·39	100·06
In verdünnter Chlorwasserstoffsäure	löslich	82·42	77·34	71·34
	unlöslich	17·58	22·66	28·66

Zur genaueren Ermittelung des Verhaltens wurde jeder Mergel bei drei verschiedenen Hitzegraden gebrannt, bei dem niedersten Grad war die Kohlensäure unvollständig, beim mittleren Grad vollständig ausgetrieben und beim höchsten Grade waren die Ränder geschmolzen. Es

[1]) v. Kripp, Oesterr. Zeitschr. für Berg- u. Hüttenwesen, 1865, Nro. 40 und 41.

ergab sich die mittlere Schicht als die tauglichste; sie gab, beim mittleren Hitzegrad gebrannt, einen in wenig Minuten bei geringer Wärmeentwickelung rasch und nach längerer Zeit stark erhärtenden, dem Portland nicht nachstehenden, hydraulischen Kalk. Schwach gebrannt entwickelte sie keine Wärme, erhärtete aber höchst langsam; im stärksten Feuer verhielt sie sich anfangs ähnlich, erhärtete aber unter Wasser in hohem Grade und zerfiel an die Luft gebracht nach einigen Tagen.

Die von H. Frühling [1]) untersuchten (S. 569) Plattenkalke geben, bei niederer Temperatur gebrannt, ein dem Vassycement ähnliches Product, welches, mit Wasser angemacht, rasch abbindet, auch eine ziemliche Härte annimmt, aber nur oberflächlich, während es im Innern sehr lange mürbe bleibt.

Trassmörtel.

Die zunehmende Ausbeutung natürlicher Gesteine zu Portlandcement und hydraulischen Kalken hat die Anwendung der Trassmörtel einigermaassen zurückgedrängt, doch sind sie immerhin für günstig gelegene Oertlichkeiten von grosser Bedeutung geblieben und haben sogar nach gewissen Richtungen neue Bedeutung gewonnen. Dahin gehört die neuerdings aufgekommene Praxis, dem Portlandcement Trass in gewissen Verhältnissen zuzumahlen. Das Gemenge kommt natürlich billiger zu stehen als der reine Portland, ohne dass damit eine wesentliche Verschlechterung stattfindet. — Die Kenntniss der trassartigen Naturproducte ist von G. Feichtinger [2]) nach zwei Seiten hin erweitert worden, nämlich: nach der Seite des Trasses der Insel Santorin, deren unerschöpfliche Vorräthe das Hauptmaterial der Wasserbauten von Triest, Fiume und Venedig bilden; dann nach der Seite des Trasses vom sogenannten Ries, der durch M. Meyr's Erzählungen bekannten Landschaft bei Nördlingen in Bayern, welcher dort in mehreren Varietäten vorkommt. — Die Santorinerde bildet mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure keine Kieselgallerte, dagegen enthält sie beträchtliche Mengen durch verdünnte Kalilauge ausziehbare Kieselerde, nach Feichtinger unmittelbar 20·3 p. C., d. i. nahe ein Drittel des ganzen Kieselerdegehalts. Ausserdem sind noch mit Chlorwasserstoffsäure, aber ohne Gallertebildung, zersetzbare Silicate vorhanden mit 5·1 p. C. Kieselerde. Der Werth der Santorinerde beruht einzig und allein auf ihrem Gehalt an amorpher Kieselerde, denn nach dem Ausziehen derselben hat sie die Eigenschaft eingebüsst, mit Kalk zu erhärten. Bei der Erhärtung werden

---

[1]) Frühling, Notizblatt des deutschen Vereins für Ziegelfabrikation etc. 1870, 107. [2]) G. Feichtinger, Dingl. pol. J. CXCVII, 146; Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1872, 141.

der zugesetzte Kalk und das Wasser chemisch gebunden, bei einem Versuch mit Kalkwasser 13 p. C. Kalk und 9·6 p. C. Wasser. Die Wirkung der amorphen Kieselerde ist in hohem Grade von ihrem Wassergehalt abhängig; künstlich in der Hitze entwässerte Santorinerde, mit Kalk gemischt, braucht Monate, um Zusammenhang zu gewinnen und nahm in gleicher Zeit aus Kalkwasser nur $6^1/_2$ p. C. Kalk auf, gegen 13 p. C. oben. Wichtig ist die schon von Heider gemachte Beobachtung, die auch Feichtinger bestätigt fand, nämlich, dass die Santorinerde durch Schlämmen mit Wasser in den allein wirksamen Theil, in aufschwimmenden Bimsstein und in gröberen schwarz (auch wohl roth und gelb) gefärbten Obsidiansand zerfällt. Der wirksame Theil, ein lichtgraues Mehl, betrug etwa $^3/_5$ des Ganzen; die beiden übrigen Bestandtheile je etwa $^1/_5$, nach Feichtinger, können als natürlicher Sandgehalt betrachtet werden. Der Kalkzusatz zum Santorinmörtel ist am besten nach dem mehr oder weniger wechselnden Betrag des wirksamen Theils zu bemessen.

Der Trass vom Ries enthält sehr wenig mit verdünnter Kalilauge ausziehbare Kieselerde, aber bedeutend mehr durch Chlorwasserstoff aufschliessbare Silicate als die Santorinerde und giebt ebenso wenig wie diese Kieselgallerte mit Säure. Mit Kalk versetzt erhärtet er unter Wasser sehr langsam, gewinnt aber nach einiger Zeit die Festigkeit des besten hydraulischen Kalkes. Seine hydraulischen Eigenschaften werden durch Ausziehen der löslichen Kieselerde nicht merklich geschwächt, ein Beweis, dass sie wesentlich auf der Anwesenheit der aufschliessbaren Silicate beruhen. (S. Tabelle a. f. S.)

H. Vohl [1]) führte eine Analyse von Trass aus dem Brohlthal aus, von der Herfeld'schen Grube an der Strasse von Plaidt nach Kruft. Das Material war vorher von beigemengtem Titan-Magneteisen, Sphen und Thonschiefertheilen befreit. Er fand in dem Reste: in Wasser löslich (meist Chlorüre von Magnesium, Kalium und Natrium) 0·62 p. C.; in Chlorwasserstoff löslich 45·59 p. C. (a); darin unlöslich 53·79 p. C. (b):

	a	b
Kieselerde	11·29	89·09
Thonerde	35·14	4·21
Eisenoxydul	6·58	0·80
Manganoxydul	1·28	—
Kalk	2·73	—
Magnesia	1·77	0·93
Kali	7·72	1·21
Natron	5·41	2·36
Phosphorsäure	0·11	—
Wasser	27·74	—
	99·77	98·60

[1]) H. Vohl, Dingl. pol. J. CLXXIII, 201.

	Santorinerde, wirksamer Theil *		Trass aus dem Ries			
			bei Mauern		bei Christgarten	
Kieselerde	Spur		15·52		8·88	
Thonerde	1·31		5·95		5·48	
Eisenoxyd	0·54		4·66		3·55	
Kalk	0·84		2·98		2·16	
Magnesia	0·48		1·20		1·32	
In Chlorwasserstoffsäure löslich		3·17		30·31		21·39
Kieselerde	71·44		49·54		59·85	
Thonerde	8·56		7·46		8·45	
Eisenoxyd	3·30		1·10		2·95	
Kalk	1·80		1·71		1·78	
Magnesia	1·36		0·88		0·95	
Kali	1·86		2·91		1·82	
Natron	3·74		0·35		0·34	
In Chlorwasserstoffsäure unlöslich		92·06		63·95		76·14
Glühverlust (Wasser)		4·61		5·66		2·59
		99·84		99·92		100·12
Kieselerde in Kalilauge löslich	28·4		2·18		2·57	
Kieselerde ebenso nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure	—		13·22		6·13	

Wenn es auch von grossem wissenschaftlichen Interesse war, als man die Beobachtung machte, dass Feuerstein, Chalcedon etc. durch ihren Gehalt an löslicher Kieselerde mit Kalk ohne Weiteres hydraulischen Mörtel geben, so ist doch diese Beobachtung bis dahin ohne praktisches Interesse, insofern die Zerkleinerung dieser überaus harten Materialien unübersteigliche Hindernisse entgegensetzt und das Verhalten sehr unsicher ist. Manche Feuersteine binden den Kalk gut, andere schlecht, alle verlieren an dieser Fähigkeit durch Trocknen. Nach

H. Frühling [1]) sind nun die nach gelindem Brennen leicht zerreiblichen Feuersteine gerade diejenigen, die dann noch eine gute Puzzolane abgeben. Er empfiehlt Mörtel daraus zu glänzend weissem Bewurf für Wände und Gesimse.

Die Erfahrung, dass viele Eisenhohofenschlacken ohne Weiteres durch Chlorwasserstoffsäure aufschliessbar sind und die Wirkung von Puzzolanen besitzen, ist alt. Indessen hat auch dieses Material trotz seiner Ueberschwenglichkeit und Billigkeit für die Praxis niemals besondere Bdeutung erworben. Der Grund ist die immerhin matte Wirkung der Schlacke. Nach J. Huck [2]) soll diese sich bedeutend erhöhen lassen, wenn man die Schlacke zuvor mit 2 Thln. (mit der Hälfte Wasser) verdünnter Salzsäure aufschliesst, die Gallerte auswäscht bis zur Entfernung der Chlormetalle, trocknet und pulvert. Er verwandelt also die Schlacke in lösliche Kieselerde auf einem weder bequemen noch billigen Wege. Noch kostspieliger und darum ganz unpraktisch ist der Vorschlag von A. Warner [3]), die gepulverte Schlacke mit Phosphorsäure, Phosphaten des Kalkes oder Borsäure zu versetzen.

Zum Schluss dieser Anführungen über die Kieselerde haltenden Cemente gereicht es zur angenehmen Pflicht, einer in hohem Grade dankenswerthen Erscheinung der deutschen Literatur zu gedenken, nämlich des Werkes von Dr. W. Michaelis: „Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portlandcement in chemisch-technischer Beziehung;" Leipzig, bei Quandt und Händel 1869. Dieses vortreffliche Werk giebt nach einer umfassenden Darlegung der geschichtlichen Momente und der bis dahin entwickelten wissenschaftlichen Grundsätze mit eingehender Behandlung der Theorie eine vollständige Anweisung zur Fabrikation und Darlegung ihrer Bedingungen und Methoden. Bei der gründlichen Kenntniss und Erfahrung des Verfassers in Theorie und Praxis giebt die kritische Behandlung des Stoffs dem Buche einen doppelten Werth, wie es denn auch einen grossen Einfluss auf die Fabrikation bereits ausgeübt hat. Den Schluss bilden die Abschnitte über die Fehler, die Proben der Cemente und ihre Anwendung.

Magnesiacemente.

Die schon im Jahr 1826 von Macleod, auch später von Vicat gemachte Beobachtung der Hydraulicität der Magnesia hatte keine Beachtung gefunden. Erst als 1866 Deville [4]) Gelegenheit gefunden,

[1]) H. Frühling, Notizbl. d. deutsch. Ver. f. Ziegelfabrik. etc. 1870, 116. [2]) J. Huck, Vierteljahrsschr. für techn. Chem. 1869, 302. [3]) A. Warner, Génie indust. 1870, XXXIX, 272. [4]) Deville, Compt. rend. LXI, 975.

diese Erscheinung zu constatiren, wandte sich ihr die allgemeine Aufmerksamkeit zu. Er fand nämlich, dass gebrannte Magnesia in Stücken, lange Zeit einem Wasserstrahl ausgesetzt, in ein alabasterartiges, durchscheinendes, den Marmor ritzendes, dem Brucit entsprechendes Mineral aus Magnesiahydrat und Magnesiacarbonat überging. Versuche in verschiedenen Richtungen angestellt, ergaben, dass die Magnesia am besten aus Chlormagnesium, aber höchstens bei der Rothgluth dargestellt werde; bei höherer Temperatur geglüht, verringert sich die Hydraulicität. Eine Art künstlichen Marmor erhielt Deville aus einem Gemenge von Magnesia mit Kalkcarbonat. In Uebereinstimmung damit steht das Verhalten der Dolomite. Sie erhärten, bei dem richtigen Hitzgrad gebrannt, sehr gut; dieser muss zur Austreibung der Kohlensäure aus dem Magnesiacarbonat hinreichen, während das Kalkcarbonat unzersetzt bleibt. Sobald sich auch der Kalk brennt, findet keine Erhärtung statt. Seit Deville's Veröffentlichung [1]) sind die Magnesiacemente, obwohl sie mager sind und keinen Sand binden, an verschiedenen Orten in die Praxis eingegangen, so z. B. die auf Anglesea aus dem dortigen Magnesiakalkstein fabricirten.

In verschiedenen Proben davon fand Grace-Calvert:

	a	b	c
Kohlensaure Magnesia . .	61·15	55·23	15·86
Kohlensauren Kalk	21·41	33·99	72·23

neben erheblichen Mengen von Silicaten. Sie müssen sehr sorgfältig bei nur bis zur Rothgluth gesteigerter Hitze gebrannt werden. Ebenso führte die auf Grund von Analysen constatirte Aehnlichkeit der amerikanischen zu Cement dienenden Magnesiakalke mit denen des Todtengebirgs in Oesterreich, durch Hauenschild, zu sehr befriedigenden Versuchen mit den letzteren [2]).

Ein bei Jena verarbeiteter Magnesiakalkstein besteht nach Reichardt [3]) aus 50 p. C. kohlensaurem Kalk, 27 p. C. kohlensaurer Bittererde nebst sonstigen in verdünntem Chlorwasserstoff löslichen Theilen und 11 p. C. Silicaten und Sand. — Ein solcher bei Heidelberg vorkommender dolomitischer Mergel enthält nach Gätschenberger [4]):

Kalk	44·22	Thle.
Magnesia	17·77	„
Eisenoxyd	3·07	„
Thonerde	5·75	„
Manganoxydul . .	2·33	„
Alkalien	4·72	„
Kieselerde	22·14	„
	100·00	Thle.

[1]) Deville, Compt. rend. LXI, 1168. [2]) Hauenschild, Wien. Akad. Ber. 1871, LXI, 201. [3]) Reichardt, Dingl. pol. J. CC, 219. [4]) Gätschenberger, Dingl. pol. J. CXCII, 191.

Brennt man dieses Material bei einer Temperatur von über 400°, wo nur die Magnesia Kohlensäure verliert, so geben sie einen, obwohl weder rasch noch sehr stark erhärtenden Magnesiacement; brennt man sie bis der Kalk kaustisch geworden, so treibt der Cement und verliert durch Löschen des Kalks; brennt man die Mergel endlich bis zur starken Sinterung, so geben sie den besten, aber nur aus Silicaten bestehenden Cement.

Eine interessante Entdeckung machte 1867 Sorel [1]) in der Thatsache, dass gebrannte Magnesia mit Lösungen von Chlormagnesium (in der Stärke von 20 bis 30° B.) eine ausgezeichnet erhärtende, weisse Masse liefert, die über 20 Gewthle. Sand bindet, auch in flüssigem Zustande mit dem Pinsel aufgetragen zur Härtung von Mauern gebraucht werden kann. Die erhärtete Masse (die nach Sorel's Ansicht Magnesiumoxychlorid ist) enthält chemisch gebundenes Wasser. — Die Magnesia ist in der dichten Form anzuwenden, wie man sie durch Glühen bei hohen Hitzgraden gewinnt. — Ein daraus nach Sorel's Vorschrift bereiteter sechs Monate an der Luft erhärteter Cement enthält nach C. Bender [2]) Kohlensäure und gab, über Schwefelsäure getrocknet, einen Antheil Wasser bei 100°, einen anderen grösseren Antheil noch zwischen 150° bis 180° ab. Kaltes Wasser entzieht der erhärteten Masse einen Theil, kochendes Wasser alles Chlormagnesium, so dass nur Magnesiahydrat bleibt. Sämmtliche Producte, das ursprüngliche wie die mit Wasser behandelten, besitzen die Festigkeit des guten Sandsteins, sind schön weiss und politurfähig. Die von Bender für das ursprüngliche Product aufgestellte Formel kann nur der Ausdruck eines zufälligen Gemisches sein. Nach der Behandlung mit kochendem Wasser soll ein von Kohlensäure schwer zersetzbares Hydrat, $2\,MgO, 3\,H_2O$, bleiben. — Unter dem Namen Albolith fabricirt W. Riemann [3]) in Breslau ein hierhergehöriges Product aus in Retortenöfen gebranntem Magnesit von Frankenstein in Schlesien und Chlormagnesium. Der weitere Zusatz von „amorpher Kieselerde etc." scheint lediglich die Rolle des Sandes im Mörtel zu spielen. Die Masse soll nach dem Anrühren die Consistenz eines Mehlbreies haben; dieser gewinnt, je nach der Temperatur, bei der man arbeitet, schneller oder langsamer an Consistenz und erhärtet nach sechs Stunden völlig. In dem Zustande, in welchem sie noch Eindrücke mit dem Nagel annimmt, erfolgt eine (namentlich für die Anwendung von Leimformen zu Ornamenten) sehr unbequeme Entwickelung von Wärme, die bis 100° gehen kann. Die erhärtete Masse verliert unter Wasser an Zusammenhang, zeichnet sich aber durch grosse Elasticität aus, sowie durch ihre Brauchbarkeit zu Anstrichen auf Gyps, Mauern, Holz u. s. w.

[1]) Sorel, Compt. rend. LXV, 102. [2]) C. Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 932. [3]) W. Riemann, Dingl. pol. J. CXCV, 92.

Gypscemente.

Im Jahre 1854 beobachtete ein englischer Ingenieurofficier, Namens H. Y. D. Scott, dass rothglühender, den Dämpfen von brennendem Schwefel ausgesetzter Kalk hydraulisch wird. Nachdem wies F. Schott[1]) nach, dass das Product zwar je nach der Temperatur der Darstellung mehr oder weniger Schwefelcalcium enthalte, aber seine hydraulische Eigenschaft lediglich der Zusammenwirkung von Aetzkalk und schwefelsaurem Kalk in der Hitze verdanke; nachdem er gezeigt hatte, dass sehr verschiedene Gemenge beider von 1 Mol. bis 6 Mol. CaO auf 2 Mol. $CaSO_4$ dazu taugen, aber erst, wenn sie bis zum Sintern geglüht werden[2]). Später änderte auch der englische Erfinder seine Vorschrift ab und stellte seinen Cement aus Kalk und Gyps dar. Dieser Cement nimmt langsam Wasser auf und erhärtet unter mässiger Wärmeentwickelung sehr stark, verträgt aber die dauernde Einwirkung des Wassers nicht ohne zu erweichen, wegen der zu grossen Löslichkeit des Gypses.

Der Werth dieses ersten Scott'schen Cementes für die Praxis stand nicht im Verhältniss mit den Herstellungskosten, er fand wenig Eingang. Dieser Umstand brachte den General Scott auf eine neue Abänderung zur Herstellung seines Cements: er setzt den Gyps, etwa 2 bis 5 p. C., einfach beim Löschen des Kalks zu und erspart damit den kostspieligen Brand des Gemenges. Mit dieser „sehr einfachen Abänderung", wie er sich ausdrückt, ist Scott's Cement ein ganz und gar anderer, auf verschiedenem Princip beruhender geworden. Der Kalk dazu muss von Haus aus etwas träge beim Löschen sein; solcher Kalk löscht sich in mit Gyps versetztem Wasser gar nicht mehr oder nur äusserst unvollkommen und muss auf Mühlen zu einem dicklichen Schlamm gemahlen werden (*to a creamy paste*), drei bis vier Minuten lang[3]). Der so erhaltene Schlamm hat die Eigenschaft, doppelt soviel Sand zu binden, als gewöhnlich behandelter Kalk, und dabei eine grössere Festigkeit und Härte anzunehmen, als Luftmörtel. Dieser neue unter dem Namen „*selenitic mortar*" in England bekannte Mörtel hat namentlich auf der internationalen Industrieausstellung in London 1871 viel Aufsehen erregt[4]).

[1]) F. Schott, Dingl. pol. J. CCII, 52. [2]) Selbst blosser bis zum Sintern geglühter Gyps besitzt noch deutlich hydraulische Eigenschaften. Schott, Dingl. pol. J. CCII, 355. [3]) Engineer, Sept. 1872 u. Decbr. 1871; Engineering a. Mining Journ. January 1871; Scientific American, August u. Decbr. 1871; vergl. ferner die Mittheil. von Delesse (Civilingenieur, IX, 241) und von Mangon (Bull. Soc. d'Encour. 1864, 589). [4]) Schon im Jahre 1865 beobachtete F. Schwärzler von Bregenz, bei Gelegenheit von Versuchen über die künstliche Erzeugung von lithographischen Steinen, die Wirkung des Gypses auf Kalk auf nassem Wege.

F. Schott[1]), der diesen Selenitmörtel und sein Verhalten einer Untersuchung unterwarf, zeigte, dass der schwefelsaure Kalk jeden Ursprungs, gebrannt oder ungebrannt, gleich wirksam ist; ferner, dass Gemenge von Kalk mit zerriebenem Marienglas von 1·5 bis 75 p. C. des letzteren noch erhärten, also die Erscheinung nicht von bestimmten Gewichtsverhältnissen abhängt; endlich, dass die Erhärtung zunächst eine hydraulische ist, also ungleich dem gewöhnlichen Luftmörtel, bei Abschluss von Luft und Kohlensäure statt hat. Die hydraulisch erhärtete Masse nimmt natürlich an der Luft erst die volle Festigkeit und bindende Kraft durch Absorption von Kohlensäure an. Die Einwirkung des Gypses, auf der die ganze Erscheinung beruht, ist keine chemische, sondern rein physikalischer Natur. Der Kalk absorbirt eine gewisse Menge Gyps aus den Lösungen desselben.

Luftmörtel.

Mörtel aus basisch kohlensaurem Kalk.
Antike Mörtel.

Wie bekannt beruht die Erhärtung des Luftmörtels auf der Umwandlung des Kalkhydrats in Carbonat, wozu die Vermittelung von Wasser erforderlich. Wie W. Wolters[2]) zeigte, muss das Wasser tropfbar flüssig sein und ist dampfförmiges Wasser ganz wirkungslos. Er wies ferner nach, dass die Kohlensäure von Kalkbrei oder Mörtel im nassen frischen Zustand so gut wie nicht, dagegen sehr energisch aufgenommen wird während des letzten Stadiums des Trocknens, wenn der Wassergehalt noch etwa 1 p. C. und darunter beträgt. Ebenso erhärtet frischer Mörtelbrei in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak nicht, aber vorher getrockneter Mörtel sehr gut.

Zwischen den Jahren 1818 und 1820 ist die Ansicht von dem Bestehen eines basisch kohlensauren Kalkes, $CaCO_3 + CaO, H_2O$, aufgetaucht, die in Frankreich durch Minard, in Deutschland durch J. N. v. Fuchs eine Stütze fand. Der letztere hatte beobachtet, dass der Kalk beim unvollständigen Brennen und der gebrannte Kalk bei der Aufnahme von Kohlensäure, eine gewisse Neigung zeigt, basische Verbindungen zu bilden. Diese unvollkommen gesättigte, oder unvollkommen entkohlensäuerte Verbindung löscht sich nach v. Fuchs nicht, hat aber nach ihm mehr oder weniger hydraulische Eigenschaften. — Seitdem hat man öfters unternommen, den angeblich basisch kohlensauren Kalk auf Grund seiner Hydraulicität technisch auszubeuten, so

[1]) F. Schott, Dingl. pol. J. CCIX, 30. [2]) W. Wolters, Dingl. pol. J. CXCVI, 343.

in den Cementfabriken von Villeneuve in Frankreich und von Roche in Russland im Jahre 1871. In den Rechenschaftsberichten dieser letzteren Fabrik bekannte man sich geradezu zu dem Satze als Princip der Fabrikation, dass basisch kohlensaurer Kalk ganz so erhärte wie Gyps. Davon nahm A. R. Schulatschenko [1]) Anlass, die Existenz der basischen Kalkverbindung experimentell zu prüfen und kam zu verwirrenden Ergebnissen. Unvollkommen und in verschiedenem Grade mit Kohlensäure gesättigte Kalke unterschieden sich in nichts von Gemischen aus neutralem kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat; dasselbe gilt von den Producten des unvollkommenen Brennens. Bei den Versuchen mit reinem Material zeigte keine Probe Spuren von Hydraulicität. — Aus der Nichtexistenz des basisch kohlensauren Kalkes die Unwirksamkeit der darauf begründeten Fabrikate zu folgern, würde indessen ein sehr voreiliger Schluss sein, ihre unzweifelhafte Hydraulicität beruht nur auf anderen Gründen. In dem Kalke, der der Fabrik von Roche als Rohmaterial dient, fand Schulatschenko 18 p. C. in Chlorwasserstoffsäure unlösliche kieselige und thonige Bestandtheile; beim Brennen machen diese den Kalk in der gewöhnlichen Weise hydraulisch. Das unvollkommene Brennen hat zur Folge, den Ueberschuss von Kalk, indem dieser kohlensauer bleibt, zu eliminiren. In der That enthielt der Roche'sche hydraulische Kalk nach dem Brennen 19 p. C. Kohlensäure. Freilich kann bei der niederen Temperatur auch keine vollständige Aufschliessung des kieseligen Bestandtheils erfolgen (es waren nicht mehr als 10 p. C. aufgeschlossen) und ein nur mittelmässiges Product entstehen.

In antiken Mörteln, 1600 bis 3000 Jahre alt, gelang es W. Wallace [2]) ebenso wenig, basisch kohlensauren Kalk aufzufinden. Sie erwiesen sich sonst von äusserst verschiedenartiger Zusammensetzung. Ein solcher von der Cheops-Pyramide enthielt im Wesentlichen 81·5 bis 82·9 p. C. wasserhaltigen schwefelsauren Kalk. Bei anderen ist der kohlensaure Kalk das Bindemittel. Der härteste und beste von allen, aus einer Tempelruine von Larnaca auf Cypern, enthielt 47 p. C., ein anderer als Kitt von thönernen Wasserleitungen ebendaher 92 p. C.; ein altgriechischer Mörtel von der Pnyx nahe 82 p. C., ein ebensolcher eines Tempels in Pentelikon gegen 87 p. C. kohlensauren Kalk [3]). Weniger fand sich in altrömischen Mörteln, aber auch mit grossen Abweichungen, so in einem von der Villa Hadrian's bei Tivoli 27 p. C., in einem anderen von da 53 p. C., in einem von latinischen Gräbern bei Rom über 32 p. C., in einem aus einer Mosaik der Caracallabäder gegen 43 p. C. Fast alle enthielten etwas lösliche Kieselerde. Als Versatz fanden sich in den Cyprischen Mörteln kleine Steine, in den römischen, Puzzolane.

[1]) A. R. Schulatschenko, Dingl. pol. J. CCV, 335. [2]) W. Wallace, Chem. News 1865, Nro. 281. [3]) Die Analyse unterscheidet den etwa als Sand oder mit dem Sand in den Mörtel gekommenen kohlensauren Kalk nicht von dem aus Kalkhydrat entstandenen.

Dagegen fand Spiller [1]) in einem 1500 Jahre alten römischen Mörtel von Burgh in England bei 25·7 p. C. kohlensauren Kalk 54·5 p. C. Sand.

Zum Schluss mag noch hervorgehoben werden, dass zugleich mit der Entwickelung der Mörtelindustrie ein anderer nahverwandter Industriezweig zu erheblichem Aufschwung gekommen ist, nämlich die Fabrikation von künstlichen Steinen. Cemente, Kalk, Schlacken, Wasserglas, Steinkohlenasche, Kreide, Kieselguhr mit natürlichem Gestein sind die gewöhnlich gebrauchten Materialien.

Theoretische Anschauungen.

Der Feststellung der wissenschaftlichen Principien, welche den Eigenschaften und der Anwendung der Cemente zu Grunde liegen, widmet die Periode dieses Berichts eine lebhafte und fortgesetzte Discussion. Sie bewegt sich zunächst um die von den früheren Autoritäten, namentlich J. N. v. Fuchs im Jahre 1833, aufgestellten Sätze und gewinnt — indem sie diese einerseits mit inzwischen erworbenen Erfahrungen in Einklang zu bringen, andererseits zu widerlegen, oder zu erweitern strebt — eine nicht immer fruchtbare, polemische Form.

Die Ansicht von Fuchs: aus der Untersuchung der damals allein bekannten natürlichen hydraulischen Kalke geschöpft, schliesst sich bekanntlich in dem Satze zusammen: beim Brennen wird die Kieselerde in den löslichen Zustand übergeführt; beim Anmachen mit Wasser geht diese Kieselerde gleichzeitig mit dem bis dahin freien Kalke und Wasser eine chemische Verbindung ein, es entsteht als Hauptbestandtheil des erhärteten Cementes ein zeolithartiges Mineral. Im Gegensatze dazu nahm Vicat in Frankreich als Ursache der Erhärtung, ähnlich wie bei dem gebrannten Gyps, eine blosse Aufnahme von Wasser seitens der im Feuer gebildeten Verbindungen an. Im Jahre 1849 dehnte v. Pettenkofer die Theorie von v. Fuchs auf den inzwischen bekannt gewordenen Portlandcement aus, und betrachtete den Kalk, trotz der bis zum Sintern getriebenen Hitzegrade, nach dem Brennen als im freien Zustande vorhanden. Um diese mit der Erfahrung, mit der Natur und dem Verhalten der betreffenden Körper im Widerspruch stehende Annahme zu stützen, nimmt er seine Zuflucht zu der Erklärung, der Kalk werde von dem im Feuer sinternden Silicate der Thonerde eingehüllt und beim Pulvern des Portlandcements wieder blossgelegt. Das Todtbrennen des Portlandcementes definirt er folgerichtig als die wider die Regel stattfindende Bildung eines Kalksilicats

[1]) Spiller, Chem. News 1868, Nro. 457.

auf feurigem Wege. Bei dieser Gelegenheit hat Pettenkofer zuerst den grossen Einfluss der Dichte, d. h. der Raumerfüllung im Zustand von Pulver bei den Cementen klargelegt und die grosse Ueberlegenheit des Portlandcements in diesem Sinne nachgewiesen. Er fand diese Eigenschaft, bei dem von ihm untersuchten Material, durch eine schuppig blättrige Beschaffenheit der darum sich dicht fügenden Theilchen wesentlich gefördert. Dieser letztere Theil seiner Beobachtung ist nachher vielfach von Anderen in einer Weise verallgemeinert worden, die das Mikroskop in keiner Weise bestätigt.

Gleich im Beginn dieses Zeitabschnitts finden die Aufstellungen von Fuchs und Pettenkofer einen eifrigen, wenn auch in der Argumentation nicht immer glücklichen Vertheidiger in Feichtinger[1]. Er gelangt mit einigen Concessionen zu folgender Formulirung für den Portlandcement: Nach dem Brennen ist amorphe Kieselerde neben Silicaten und viel freiem Kalk vorhanden, bei der Erhärtung mit Wasser macht sich eine dreifache chemische Thätigkeit geltend. Zunächst Bindung von Wasser durch sämmtliche Bestandtheile und zwar als einleitender Process (nicht gleichzeitig mit dem folgenden, wie Fuchs wollte); dann Bindung von freiem Kalk durch die Kieselerde als eigentliche Erhärtung; schliesslich Umwandlung des noch freien Kalkhydrats in Carbonat durch die Kohlensäure der Luft. Diese mehr auf die Oberfläche beschränkte Bildung von Kalkcarbonat bildet den Schutz gegen das Wasser, worin der Portlandcement merklich löslich. — A. Winkler[2] bekennt sich zu den Ansichten von Fuchs und seiner Nachfolger, soweit sie den Romancement und die hydraulischen Kalke, nicht aber den Portlandcement betreffen. Auf Grund der Löslichkeit des letzteren in mit Chlorwasserstoff geschwängertem absolutem Alkohol nimmt er an, dass schon beim Brennen Verbindungen des Kalks mit Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd entstehen. Bei der Behandlung mit Wasser zerfallen diese wieder in einfachere Silicate, welche Wasser aufnehmen, und in Kalkhydrat, welches später in Carbonat übergeht. Das eigentliche Wesen der Erhärtung bleibe noch offene Frage. — Aus dem Gegensatz der Meinungen entspinnt sich zwischen Feichtinger[3] und Winkler[4] ein Kampf der Ansichten, der damit schliesst, dass jeder bei seiner Meinung beharrt.

Schon Winkler wandte sich in seiner Untersuchung der Rolle zu, welche die Thonerde in den Cementen spielt, indem er constatirt, dass dieselbe für sich mit Kalk geglüht, in Wasser stark und dauernd erhärtende Cemente liefert. Aus gleichem Grund kommt Heldt[5] zu folgender Ansicht über den Portlandcement: Beim Brennen von Thon

[1] Feichtinger, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, 69. [2] A. Winkler, Dingl. pol. J. CLII, 109 u. CLIV, 57. [3] Feichtinger, Dingl. pol. J. CLXXIV, 437. [4] Winkler, Dingl. pol. J. CLXXV, 208, Feichtinger, Dingl. pol. J. CLXXVI, 378. [5] Heldt, Journ. pr. Chem. XCIV, 129 u. 202.

und Kalk überwiegt, wegen der hohen Temperatur, die Affinität des Kalks zur Thonerde; es entsteht zunächst als Hauptmoment der Aufschliessung Kalkaluminat. Die aus dem Thon dabei abgeschiedene Kieselerde tritt mit dem überschüssigen Kalk zu einer basischen Verbindung zusammen. Unter der Einwirkung des Wassers zerfällt die Verbindung des Kalks mit Thonerde und Eisenoxyd in Thonerde- und Eisenoxydhydrat — die als solche wirkungslos im Cement verbleiben — und in Kalk. Dieser letztere wird theils Carbonat, theils giebt er, als Hydrat gelöst, das Mittel zur Bildung eines basischen Kalksilicats, die unter Erhärtung vor sich geht. Diesem Silicate, als dem eigentlichen Schwerpunkt der Erscheinung, weist er die Formel $3\,SiO_2, 5\,CaO + 5\,H_2O$ oder $3\,(SiO_2, 2\,CaO) + 3\,SiO_2, 5\,CaO + 10\,H_2O$ zu. Bei fortdauernder Einwirkung der Kohlensäure, wie bei altem erhärteten Cement, setze sich das basische Silicat nach und nach in freie Kieselerde, in neutrales Silicat und Kalkcarbonat um. Die freie Kieselerde verkitte (wie bei Gemengen von Kreide und Wasserglas) die Theilchen des Carbonats zu steinharter Masse. Die Bildung jenes basischen Kalksilicates könne nur in einem „alkalischen Medium" Platz greifen; daher der fördernde und beschleunigende Einfluss der Alkalien im Cemente.

In Frankreich hatten schon Rivot und Chatenay [1]) ihrer Zeit die Bildung von Kalkaluminat, neben Kalksilicat, beide als Hydrate, im erhärteten Cement angenommen. Diesen beiden Vorgängern — die übrigen scheinen ihm nicht bekannt — schliesst sich Fremy [2]) mit einigen Abweichungen an. Seiner Annahme nach ist das Kalkaluminat das wesentlichste Agens der Erhärtung, aber nicht das einzige. Beim Brennen entstehen nämlich zugleich mit Säure aufschliessbare Silicate, unfähig Wasser zu binden und für sich zu erhärten, wohl aber fähig, nach Art der Puzzolane mit Kalk zu erhärten. Diesen Kalk liefert das Aluminat, welches sich mit Wasser unter Abgabe eines Theils dieser Base zersetzt. — In einer drei Jahre später erschienenen Abhandlung treten die Aluminate gänzlich in den Hintergrund gegen die Wirkung der Silicate als Puzzolane, indem Fremy ausdrücklicher betont, dass beim Brennen Silicate verschiedener Zusammensetzung entständen, aus Kieselerde und Thonerde einfache und doppelte, die sämmtlich in der Eigenschaft übereinkämen, freien Kalk aufzunehmen. Hierauf, keineswegs aber auf der Hydratisirung der Silicate, beruhe die Erhärtung der Cemente.

Michaelis erkennt (in seinem oben erwähnten Werke) den von A. Winkler gezogenen Unterschied zwischen den Portlandcementen und den hydraulischen Kalken an. In jenen sei der Kalk bei der

---

[1]) Rivot u. Chatenay, Compt. rend. LX, 993. [2]) Fremy, Compt. rend. LXVII, 1205.

hohen Temperatur des Brandes als völlig gebunden zu betrachten, bei diesen in Folge der niederen Temperatur zum Theil frei, aber kaustisch. In den hydraulischen Kalken beruhe die Erhärtung zunächst auf der Aufschliessung der Kieselerde und ihrer Verbindungen im Feuer, dann auf der Vereinigung von Kalk und Kieselerde einerseits und von Kalk mit Thonerde (Eisenoxyd) andererseits, unter Eintreten von Wasser, wahrscheinlich nach der Formel $2\,CaO, SiO_2 + 4\,H_2O$ und $3\,CaO, Al_2O_3\,(Fe_2O_3), 3\,H_2O$. Zu beiden Endproducten, dem gewässerten Silicat und Aluminat, geselle sich dann weiterhin Kalkcarbonat aus dem überschüssigen Kalk und der Kohlensäure der Luft. — Was die Portlandcemente anlangt, so bestehen auch diese, nach ihm, aus Kalksilicat und Kalkaluminat. Indem er nun die Annahme einiger Autoren von einem, wenn auch nicht bedeutenden Reste von freiem Kalk im Portlandcement verwirft und das Abgeben von Kalkhydrat an das Wasser aus der Zersetzbarkeit des Cements durch dieses Vehikel erklärt, indem er sich ferner auf die Thatsache stützt, dass in Wasser erhärteter Portlandcement, nochmals gebrannt, sein Hydratwasser abgiebt und die Fähigkeit zu erhärten wieder erlangt (was Feichtinger und Heldt geleugnet hatten), scheint ihm kein Bedenken mehr gegen die Ansicht zu bestehen, dass das Erhärten des Portlandcements einfach auf der chemischen Bindung von Wasser von Seite der beim Brennen entstandenen Verbindungen beruhe. Damit schliesst er jedoch andere secundäre Reactionen nicht aus, so die Zersetzung sehr basischer Aluminate in freien Kalk und weniger basische Aluminate, so die Bildung von kohlensaurem Kalk aus Kalkhydrat und durch Zersetzung von Kalk- und Alkalisilicat durch Kohlensäure. Die dabei frei werdende Kieselerde schlägt sich, soweit sie nicht mit noch vorhandenem Kalkhydrat Verbindung eingeht, als Verkittungsmittel der Cementtheilchen nieder. Damit hänge auch die Beobachtung zusammen, dass Portlandcement an der Luft grössere Härte annimmt, als unter Wasser.

Auch Schulatschenko[1]) unterscheidet die hydraulischen Kalk- von den Portlandcementen. Für die ersteren hält er die Erklärung der Erhärtung durch Fuchs festgestellt, für die Portlande dagegen noch nicht sicher ermittelt.

Die Cemente bieten zuweilen der praktischen Anwendung sehr ungünstige Erscheinungen, die bisher weit weniger Gegenstand der Erforschung waren. Dahin gehört: das freiwillige Zerfallen glühend aus dem Brennofen gebrachter Cemente während des Erkaltens, aber bei noch ziemlich hoher Temperatur, zu einem schlecht oder kaum noch erhärtenden Mehl; ferner das sogenannte „Treiben" nach begonnener Erhärtung.

---

[1]) Schulatschenko, Chem. News 1869, Nro. 489, S. 190.

Michaëlis [1]), in seinem oben erwähnten Werke, leitet das freiwillige Zerfallen der Portlandcemente von falschen Mischungsverhältnissen her, die sich in der Regel schon durch eine braungelbe statt der grauen Farbe verrathe. Die thonreichen Mischungen namentlich, „welche auf 100 Aequivalente Kieselerde und Sesquioxyde 200 Aequivalente Kalk und weniger enthalten" seien es, welche bei der Abkühlung mehr oder weniger zerfallen. Solche Cemente gäben kein schuppiges Pulver von muschligem Bruch, sondern ein amorphes erdiges oder loses Krystallmehl. Die Erscheinung des spontanen Zerfallens, dem Cement nicht eigenthümlich, sondern bei Hohofenschlacken und Laven ebenso bekannt, sei aus verschiedenen Gründen (Abhängigkeit von der Mischung, Wirkungslosigkeit des langsamen Kühlens u. s. w.) nicht sowohl einem physikalischen, als vielmehr einem chemischen Spannungszustande zuzuschreiben. Einerseits lasse der zu geringe Gehalt an Kalk die Entstehung von Verbindung des Eisenoxyds und der Thonerde mit der Kieselerde zu; andererseits sei aber der Hitzegrad beim Brennen nicht hoch genug, um diesen Verbindungen hinreichende Stabilität zu geben, bei der Abkühlung fielen die Molecule der Bestandtheile auseinander. Thatsächliche Beweise für diese Erklärung sind übrigens nicht gegeben.

Das „Treiben" oder „Quellen" des Cements, oft bis zum gänzlichen Zerfallen der bereits zusammenhängenden Masse gehend, leitet Michaëlis von einer nachträglichen Volumvergrösserung ab, die er auf dreierlei Ursachen zurückführt; erstens und vor Allem auf zu hohen Kalkgehalt der Mischung; dann auf Vorhandensein von schwefelsaurem Kalk; endlich auf ungleiches und damit zu grobes Korn im Cement. Das Kalkhydrat sprenge bei seinem Ueberhandnehmen über ein gewisses Maass den Zusammenhang durch Krystallisation im Inneren. Zu grobe Cementkörner sollen dadurch Treiben veranlassen, dass sie erst lange nach der feingemahlenen Masse der Wirkung des Wassers unterliegen, zu einer Zeit also, wo für die damit verbundene Volumvergrösserung kein Raum mehr vorhanden. Ebenso durch verspätete Hydratbildung wirke der im Cement todtgebrannte schwefelsaure Kalk. Was die Wirkung des groben Korns anbelangt, so lehrt die Erfahrung übrigens, dass in Wirklichkeit das Wasser nicht, oder nur in verschwindendem Maasse darauf einwirkt.

Aus Dolomit hergestellte Portlandcemente scheinen besonders empfindlich in Bezug auf das „Treiben" zu sein. Erdmenger [2]) erhielt bei zahlreichen damit angestellten Proben immer treibende Cemente, sobald der Kalkzusatz wesentlich von dem 1,9- bis 2,1fachen des als Säure wirksamen Bestandes (Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd) abwich. Insofern jedoch dabei die übrigen Bedingungen, Temperatur beim Brennen,

[1]) Vergl. S. 577. [2]) Erdmenger, Dingl. pol. J. CCIX, 286.

Menge des Wassers und Behandlung beim Anmachen nicht gehörig berücksichtigt sind, können diese Beobachtungen nicht als allgemein gültig angesehen werden.

Versucht man die bis dahin kundgegebenen Untersuchungen über die Natur der Cemente ihrem endgültigen Wahrheitsinhalte nach zusammenzufassen, so fühlt man sich vor einer unlösbaren Aufgabe und muss sich bekennen, dass eine einheitlich abgeschlossene Erkenntniss keineswegs erworben ist, dass es nicht viel weniger Theorien als Autoren giebt. Wie immer in der Wissenschaft, so weisen auch hier solche verwirrende Meinungsverschiedenheiten und widersprechende Ergebnisse auf einen Mangel in der Methode zurück, auf eine Unklarheit der Fragestellung. In erster Linie gehört hierher der durch die ganze Discussion sich ziehende Mangel an Unterscheidung zwischen dem chemischen Process und dem mechanischen. Wenn die Theilchen eines Cementmehls mit Wasser steinartigen Zusammenhang gewinnen, so ist dies zunächst ein rein mechanischer Vorgang. Dieser mechanische Vorgang setzt andere Bedingungen voraus, von denen der chemische Process nur eine, allerdings sehr wesentliche, ist. Umgekehrt ist es keineswegs eine logische Nothwendigkeit, dass die Theilchen eines Cements zu Stein zusammenwachsen müssen, wenn in diesem Cement ein chemischer Process, eine Bildung von dem oder jenem Silicat, oder Aluminat u. s. w., eine Bindung von Hydratwasser vor sich geht. Unzweifelhaft ist die wesentlichste Bedingung der Versteinerung des gemeinen Luftmörtels die Bildung von Kalkcarbonat, aber die Umwandlung des Kalkhydrats in Kalkcarbonat bedingt nicht allemal die Versteinerung; nicht bloss die Thatsache, dass es zu Stande kommt, sondern auch die Art, wie es zu Stande kommt, entscheiden. Es handelt sich stets um ein Zusammentreffen von verschiedenartigen Bedingungen und die Aufgabe kann nur darin bestehen, diese im Einzelnen zu erkennen und in ihrem Zusammenwirken zu begreifen. Im Gegensatz dazu hat man bislang die Erscheinung viel zu einseitig als eine bloss chemische aufgefasst, und, wo man am weitesten ging, diese geradezu mit der mechanischen identificirt; man dachte sich die Erhärtung der Cemente schlechthin als eine Function dieser oder jener chemischen Verbindungen, etwa wie das Volumgewicht. Indem man diese Verbindung zu bestimmen suchte, glaubte man zur Erklärung der Erscheinung zu gelangen. Man kam — gegen alle Logik — dahin, einen mechanischen Vorgang durch eine chemische Gleichung auszudrücken. — In zweiter Linie ist die übertriebene Gewöhnung an Hypothesen und Annahmen, ihre Aufstellung als wissenschaftliche Glaubenssätze, gegenüber den objectiv festgestellten Thatsachen — mit einseitiger Auslegung von Beobachtungen, sowie mit unzulässiger Verallgemeinerung von nur im Besonderen gültigen Wahrnehmungen im Gefolge — weiteres Hinderniss geworden für klarere Erkenntniss.

So wenigstens bei den aus Kieselerde, Thonerde und Kalk bestehenden Cementen. In Ermangelung zuverlässiger Mittel sind wir nicht im Stande, mit Bestimmtheit nachzuweisen, welche Verbindungen beim Brennen derselben entstehen, ob eine oder mehrere, ob Silicate und Aluminate neben einander, oder ob ein Silicat aus sämmtlichen Basen. Es ist vorerst nicht zu entscheiden, ob die Erhärtung von einer bestimmten Verbindung ausgeht und von welcher. Das Alles sind nur Annahmen und Hypothesen. Feststehende Thatsachen sind für die Kieselsäurecemente nur die folgenden als Bedingung des steinartigen Erhärtens: sie müssen durch Brennen in Säure vollkommen aufschliessbar geworden sein; sie nehmen Wasser in chemischer Verbindung auf und geben etwas von ihrem Bestand an das Wasser ab, nämlich die Alkalien, eine unbeträchtliche Menge Kalk und eine noch geringere an Kieselerde. Bei den gypshaltigen Cementen und bei erhärtender Magnesia ist der Fall so einfach, dass er keine Verschiedenheit der chemischen Deutung zulässt, es liegt ausser der Aufnahme von Hydratwasser keine weitere Erscheinung vor.

Die eigentliche Aufgabe kann demnach nicht in der einseitigen Ermittelung des bei der Erhärtung der Cemente obwaltenden chemischen Processes, sondern in dem Aufsuchen des Verhältnisses der gegenseitigen Abhängigkeit des chemischen und mechanischen Processes bestehen. Die Anwendung aller Mörtel ohne Ausnahme, nicht bloss der hydraulischen, beruht auf der Entstehung eines zusammenhängenden Ganzen aus feinzertheiltem Material und dieses Zusammenwachsen wiederum auf dem Zusammenwirken eines chemischen und eines mechanischen Processes unter bestimmten Bedingungen. Vor der richtig gestellten Aufgabe fällt daher der Unterschied zwischen den verschiedenen Mörteln; sie muss, wenn sie genügend gelöst werden soll, alle gemeinschaftlich umfassen. Noch mehr. Sie müsste sogar den Nachweis liefern, warum in gewissen Fällen ein und derselbe chemische Process entgegengesetzte mechanische Wirkung haben kann, warum z. B. bei der Magnesia hydraulische Erhärtung, bei dem gewöhnlichen Kalk Zerfallen in äusserster Zertheilung eintritt. Die richtig gestellte Aufgabe muss alle einschlagenden Fälle, sie muss die Totalität der zusammengehörigen Erscheinungen umfassen.

Seit den letzten Jahren hat in der That eine neue Forschungsweise in obigem Sinne angefangen, sich einigermaassen geltend zu machen. Hierher gehören Studien von F. Schott[1]) über die verschiedenen Cemente. Er weist für den Portlandcement nach, dass bedeutende Eingriffe in seinen chemischen Bestand möglich sind, ohne der Erhärtungsfähigkeit zu nahe zu treten. Mit einer Lösung von kohlensaurem

[1]) F. Schott, Dingl. pol. J. CCII, 434; Bemerkungen zu dieser und der folgenden Abhandlung von F. Knapp, Dingl. pol. J. CCII, 513.

Ammoniak z. B. erhärtet derselbe noch besser als mit Wasser, obwohl das Product 57,6 p.C. kohlensauren Kalk und 2,1 p.C. kohlensaure Bittererde, beide vor dem Abbinden fertig gebildet, enthielt. Dem Portlandcement sind damit volle $^3/_4$ seines disponiblen Kalks entzogen. Aus dem mit kohlensaurem Ammoniak erhärteten Product liess sich zehnmal mehr lösliche Kieselerde (9·18 p.C.) ausziehen, als aus dem mit blossem Wasser erhärteten (0,883 p.C.).

Aehnlich wirken kohlensaure Alkalien, Chlorammonium und oxalsaures Ammoniak. — Auf rein synthetischem Wege kam Schott zu folgenden nicht minder bedeutsamen Ergebnissen [1]). Gemenge aus chemisch reinen Materialien, nämlich gemahlenem Quarz, Thonerde und Eisenoxyd (erstere aus schwefelsaurer Thonerde, letzteres aus Chlorid mit Ammoniak gefällt) und kohlensaurer Kalk (aus Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak gefällt) — in folgenden Verhältnissen:

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde . . .	23·8	23·8	23·3	24·3
Thonerde	11·4	—	6·5	6·9
Eisenoxyd . . .	—	11·4	4·7	4·8
Kalk	64·8	64·8	65·4	64·1
	100·0	100·0	99·9	100·1

bei beginnender Weissgluth gebrannt, fein zerrieben und mit Wasser angemacht, gaben sämmtlich trefflich erhärtende Producte, auch der Cement Nr. 2, gänzlich frei von Thonerde, aus blossem Eisenoxyd mit Kalk. Eine andere Probe von letzterem, der man 1,2 p.C. Aetznatron zugefügt hatte, lieferte eine schwarzbraune und zwar die härteste bis dahin beobachtete Cementmasse. Die Proben Nr. 3 und 4, lediglich im Kalkgehalt verschieden, mit noch mehr Kalk versetzt (7·7 und 8·0 p. C.), zerfielen zu Pulver, welches jedoch mit Wasser angemacht an der Luft wieder bedeutend nacherhärtete. Es folgt daraus, dass die Eigenschaft der Cemente, worauf ihre Anwendung beruht, keiner bestimmten chemischen Zusammensetzung angehört, dass eine die hydraulischen Eigenschaften repräsentirende chemische Formel nicht existirt. Alle Gemenge aus obigen Stoffen, die bei den praktisch möglichen Feuersgraden hinreichend sintern und dicht werden und nach dem Glühen nicht zerfallen, eignen sich zu Cementen. Alle kommen in der Eigenschaft überein, Wasser chemisch zu binden und zwar langsam ohne merkliche Entwickelung von Wärme, wie die fabrikmässig erzeugten Portlandcemente. Aber nicht dass sie Wasser binden, sondern die Art wie sie es binden, ist das Charakteristische und Entscheidende. Darüber ist folgende Beobachtung sehr belehrend. Englischer Portlandcement wurde von den

[1]) Unveröffentlichte Untersuchung.

sandgroben Theilen durch Abschlämmen (mit Petroleumsprit) befreit; der zarte flockige Theil allein mit einem grossen Ueberschuss von Wasser unter fleissigem Umschütteln 8 Tage stehen gelassen, so dass das Ganze einen losen Schlamm bildet, nahm 14·8 p. C. Wasser auf; derselbe Portlandcement in einen Kuchen gegossen und 6 Monate unter Wasser aufbewahrt 20·4 p. C. Auch dann kann man nicht sagen, dass die Wasseraufnahme beendigt sei, denn vollkommen erhärteter Portlandcement, feinzerrieben und mit Wasser angemacht, bindet nochmals ab und nimmt einige Festigkeit an, offenbar durch Blosslegung von Theilchen, zu denen das Wasser nicht hatte gelangen können.

Bedeutsame Winke giebt der von Schott nachgewiesene Einfluss des Korns bei der Zerkleinerung des Portlandcements. Der nach der Abscheidung des staubförmigen feinen Theils vom besten englischen Material hinterbliebene Rückstand hat das Korn von mittelgrobem Sand. Er gewann mit Wasser angemacht auch nach Monaten keinen nennenswerthen Zusammenhang, band aber, nachdem er feingerieben worden, sogleich ab und erlangte denselben Härtegrad wie der mehlfeine Theil. Bei grobem Korn sind der Berührungspunkte zu wenig, das Wasser wirkt nur sehr oberflächlich und dringt nicht in das Innere der groben Körner vor, die Zerkleinerung muss der Wirkung eine weite Strecke entgegenkommen.

Sehr belehrend sind ferner die Beobachtungen von Schott [1]) über die Cemente aus Gemengen von Gyps und Kalk. Solche Gemenge, gleichviel ob aus gebranntem oder ungebranntem Gyps, sind an sich nicht hydraulisch, sie erlangen diese Eigenschaft erst durch Glühen bei einer der Weissgluth nahen Temperatur, eine Eigenschaft, die jedoch keinem bestimmten Mischungsverhältniss ausschliesslich angehört. Gemenge von gebranntem Gyps mit gebranntem Kalk in 11 Abstufungen von 125 Gewthln. bis zu 5 Gwthln. Kalk auf 100 Gwthle. Thonerde, verhielten sich ähnlich, selbst Gyps allein zeigte bei gleicher Behandlung, obwohl in mässigem Grade, hydraulische Eigenschaften. Wesentlich bedingt ist die hydraulische Eigenschaft von dem physikalischen Zustande des Productes, nämlich von der Sinterung im Feuer. Die Fähigkeit zu sintern besitzt schon der blosse Gyps, sie nimmt zu mit steigendem Kalkgehalt der Mischung und erreicht den Höhepunkt bei dem Verhältniss gleicher Molecule beider Körper. Mischungen, diesem Verhältniss naheliegend, und zwar nur solche Mischungen, sind im strengsten Feuer schmelzbar; sie erscheinen nach dem Ausgiessen matt feinkörnig. Alle übrigen Gemenge sind unschmelzbar, zeigen aber nach dem Glühen einen hochkrystallinischen Bruch. Mit der Sinterung (bez. Schmelzung) Hand in Hand geht eine starke Verdichtung der Masse und mit der Verdichtung eine gründliche Veränderung im Verhalten

[1]) Schott, Dingl. pol. J. CCII, 52.

zum Wasser. Die nach dem Brennen gepulverten Massen geben mit Wasser angemacht keine fühlbare Wärmeentwickelung; sie binden, und zwar erst nach Verlauf von mehreren Stunden, ab und erlangen nach einiger Zeit, wenn inzwischen feucht gehalten, eine beträchtliche Härte auch ohne Mitwirkung der Kohlensäure. Legt man sie, statt sie feucht zu erhalten, unter Wasser, so tritt eine secundäre Erscheinung ein, die Löslichkeit des Gypses und des Kalks macht sich geltend, und die erhärtete Masse zergeht oberflächlich zu Schlamm. Während des Abbindens und Erhärtens binden die Glühproducte Wasser. Die Menge des gebundenen Wassers steigt anfangs mit wachsendem Kalkzusatz, sie erreicht ein Maximum bei der Mischung aus gleichen Moleculen beider Bestandtheile, und nimmt bei weiter steigendem Kalkzusatz wieder merklich, um etwa 8 p. C., ab. Die Menge des von den Mischungen mit gleichen Moleculen und darüber aufgenommenen Wassers ist bedeutend höher (32 bis 39 p. C.), als die Summe des dem Gyps und Kalk unter gewöhnlichen Umständen zukommenden Hydratwassers (21, 1 bis 22,8 p. C.). Gebrannter Gyps ohne allen Kalkversatz, langsam und gut erhärtend, nahm stets weniger (um $^1/_3$ bis $^2/_3$) Wasser auf, als im einfach entwässerten Zustande.

Cement aus mit Kalk geglühtem Gyps verhält sich beim Anmachen sehr verschieden, je nach der Menge des verwendeten Wassers; im Allgemeinen fällt die Härte ungleich besser aus bei sparsamem Wasserzusatz. Den weitaus grössten Einfluss übt der Grad der Zertheilung des Cements. Proben ein und derselben Masse, nach dem Abbinden in Wasser versenkt, verhielten sich wie folgt: mehlfrei gepulverter erhärtete kaum noch, band 36 p. C. Wasser und nahm eine Dichte an (ohne Poren) von 2·899, mit Poren von 2·089; dabei war die noch zu erzielende Härte ganz von der Menge des Anmachwassers bedingt; zum Korn des mittelfeinen Sandes zerrieben erhärtete der Cement vollkommen, band 24 p. C. Wasser und nahm eine Dichte ein von 2·899 bez. 2·089; die Menge des Anmachwassers machte keinen fühlbaren Unterschied in der Härte.

Auch bei den mehlfeinen Proben, die mit viel (dem 0·6fachen Gewicht) Wasser angemacht, zuletzt ganz und gar erweichen, tritt anfangs Erhärtung ein, die nachher ins Gegentheil umschlägt unter Quellen und Treiben. Nimmt man solche mehlfeinen Proben vor dem Beginn des Treibens aus dem Wasser, so sind sie ebenso fest wie die aus gröberem Korn; das Hydratwasser betrug aber auch in einem solchen Fall nur 19·5 p. C.

Es ist demnach klar, je feiner die Masse gepulvert war, um so vollständiger hydratisirt sie sich. Nun bildet aber mehlfeine Masse ein lockeres Haufwerk, sie nimmt bei gleichem Gewicht den doppelten Raum ein gegen sandgrobe. Das Wasser kann durch die weiten Poren zuletzt bis ins Innere dringen. Die bereits verkittete Masse wird zu-

letzt durch das fort und fort hinzukommende Hydrat gesprengt, wenn dessen Bildung nicht durch rechtzeitige Entziehung des Wassers abgebrochen wird. Bei gröber gepulverter Masse bleiben die Dinge unter allen Umständen im Gleichgewicht, das Wasser dringt nicht bis ins Innerste der Körner vor, das in weit beschränkterem Maasse gebildete Hydrat findet eben noch Platz in den Zwischenräumen. Bei den mehlfeinen Massen findet nach hinreichend langem Aufenthalt im Wasser bedeutende, bei den sandgroben Massen geringe Ausdehnung statt. Dazu kommt, dass das Volumgewicht bei jenen nicht grösser ist, als das mittlere des ursprünglichen Cements und des aufgenommenen Wassers; bei diesen erheblich grösser. — Durch Eingiessen des mehlfeinen Cementes in Räume mit geschlossenen Wänden wird der Ausdehnung der Masse, oder, was dasselbe besagt, der Aufnahme von Hydratwasser eine Grenze gesetzt und man erhält Güsse von normaler Härte. Bei einer Probe mit solchem mehlfeinen Cement fand man, nachdem sie sechs Wochen in einen Messingring geschlagen, im Wasser gelegen 16·6 p. C. gebunden und die Dichte 3·116.

Die normale Erhärtung hängt also bei den Gypscementen gleichzeitig von mehreren Bedingungen ab, nämlich:

1) davon, dass überhaupt Wasser gebunden wird;
2) dass dabei keine merkliche Wärme entwickelt wird, dass sie langsam vor sich geht;
3) von der Menge des Wassers, welches zu Hydrat gebunden wird;
4) von der Menge des beim Anmachen der gepulverten Masse verwendeten Wassers;
5) von dem Korn der gepulverten Masse;
6) von der Zeit der Einwirkung des Wassers;
7) von dem mechanischen der Ausdehnung entgegenwirkenden Widerstand;
8) von der Raumerfüllung und dem Volumgewichte.

Zur normalen Erhärtung braucht nicht nur nicht der ganze Betrag des bindbaren Hydratwassers aufgenommen zu werden, sondern es kommt vielmehr darauf an, dass gerade die den Umständen entsprechende Menge gebunden wird.

Die aufgeführten Bedingungen gelten ohne Zweifel nicht nur für den Gypscement, sondern für hydraulische Producte überhaupt, namentlich auch für den Portlandcement. Dieser bietet nur die weitaus günstigsten Verhältnisse. In Folge der Bindung von Hydratwasser wird der Gypscement specifisch leichter (im besten Fall von 3·3 auf 2·9), nicht minder der Portlandcement (von 3·2 auf 2·7), aber bei diesem ist die Bindung von Wasser nicht nur langsamer, sondern auch der Menge nach eingeschränkter und daher sehr wenig Neigung zu

einer schädlichen Gegenwirkung der Ausdehnung gegen den Zusammenhang, also zum Treiben, die bei dem Gypscement sehr hoch ist.

Der äusserste Gegenfüssler des Portlandcements ist der gewöhnliche Kalk, bei dem die Anwendung gerade auf einem weitgetriebenen Grade von Treiben als regelmässige, und darum normal angesehene, Erscheinung beruht. Die Ursache dieses hochgrädigen Treibens ist nicht sowohl die Menge des zur Bindung kommenden Hydratwassers, als vielmehr die Energie, in deren Folge die starke Wärmeentwickelung, bei der Bindung des Hydratwassers. Sie ist nach W. Wolters[1]) so gross, dass das beim Löschen des Kalks unter gewöhnlichen Umständen überschüssig eingesaugte Wasser plötzlich in Dampf verwandelt wird und die ohnehin lockere Masse des Kalks sozusagen in seine Molecule zersprengt. Daher das ungeheure Aufgehen oder „Gedeihen“. Nichtsdestoweniger ist diese so regelmässige Erscheinung bei der Bindung des Hydratwassers, als blosse Function der bedeutenden Wärmeentwickelung, keineswegs vom Kalke unzertrennlich; sie ist zunächst ein blosser Ausfluss der Manipulation und verschwindet mit geeigneter Abänderung der Art wie das Hydrat zu Stande kommt. Ein Stück gebrannter Kalk, einem Strom von Wasserdampf ausgesetzt, verwandelt sich vollständig in Kalkhydrat ohne die geringste Erscheinung des Löschens, ohne zu zerfallen, ohne aufzugehen; keine äusserliche Veränderung ist bemerkbar. Natürlich, denn mit der Einführung des fertig gebildeten Dampfs, statt tropfbar flüssigen Wassers, ist jede Ursache der Sprengung der Theilchen weggefallen, ein Kalkstück bleibt ein zusammenhängendes Stück ohne Aenderung des Ansehens und der Form. Stampft man fein zerriebenen gebrannten Kalk in ein verschliessbares mit feinen Oeffnungen in der Wand versehenes Metallrohr und legt es unter Wasser, so verwandelt sich der Kalkstaub nach einigen Stunden in einen zusammenhängenden Stab aus Kalkhydrat, von der Festigkeit der Schreibkreide, in Folge einer reinen hydraulischen Erhärtung. Das langsam eindringende Wasser, die ebenso rasch zerstreute als entwickelte Wärme, hindert das Treiben vollkommen; die sonst maskirten hydraulischen Eigenschaften des gebrannten Kalks enthüllen sich einfach. Der entscheidende Einfluss der Manipulation zeigt sich in sehr klarer Weise auch bei dem gemeinen sogenannten Luftmörtel. Wenn man den gebrannten Kalk, statt ihn vorher zu löschen, ungelöscht mit dem Sandversatz einreibt und mischt, und zuletzt das Wasser zusetzt, so erhält man ein Gemenge, was kein Maurer für Mörtel ansprechen wird. Der Kalk bildet dann keine zarte rahmige Masse, er geht nicht auf, er löscht sich nicht nach dem gewöhnlichen Begriff, das Gemenge bleibt kurz wie Sand und Wasser allein. Die Kalktheilchen, durch die Sandkörner isolirt

---

[1]) W. Wolters, Dingl. pol. J. CXCVI, 343.

und auseinandergehalten, lassen auch hier eine so rasche Zerstreuung der entwickelten Wärme zu, dass keine Dampfbildung im Inneren derselben erfolgt.

Um so nützlicher für die Praxis machen sich die eben berührten hydraulischen Eigenschaften des gemeinen Kalks in dem Selenitmörtel geltend. Bei dem Zusammenbringen des gebrannten Kalks mit Gypslösung erfolgt eine Niederschlagung des aufgelösten Gypses auf den Kalk in erster Linie [1]). Diese Niederschlagung ist von gleicher Art wie die Niederschlagung von Farben auf spinnbare Faser, von Gerbstoff auf das Gewebe der thierischen Haut, von Kalk in Zuckerlösung auf die Knochenkohle u. s. w., eine Wirkung der Flächenanziehung. Sie erfordert um sich zu vollziehen, eine gewisse Zeit, einige Minuten, und kann daher nur bei Kalk zu Stande kommen, der sich langsam löscht und dadurch die erforderliche Zeit gewährt. Deswegen sind träge löschende magere Kalke für den Scott'schen Mörtel gerade die geeigneten. Nachdem die Flächenanziehung gewirkt, sind alle Kalktheilchen mit einer äusserst dünnen aber zusammenhängenden Schicht von Gyps überzogen, die unter den gegebenen Bedingungen, d. h. so lange ganz und gar unlöslich ist, als das Wasser aus dem vorhandenen Ueberschuss von Gyps mit diesem gesättigt bleibt.

Der so entstandene Ueberzug von Gyps isolirt nun die einzelnen Kalktheilchen, er verlangsamt die Berührung mit dem Wasser und damit die Bindung desselben durch den Kalk in dem Grade, dass die Wärme sich nicht mehr in der gewöhnlichen Weise anhäufen kann. Es findet kein eigentliches Löschen, keine Dampfbildung mehr Statt, oder ist doch bis auf schwache Andeutungen der Erscheinung erlahmt. Unter diesen Umständen kommt die hydraulische Eigenschaft des gebrannten Kalks zur Erscheinung, er bindet ab und geht in eine zusammenhängende Masse über, auch ohne alle Mitwirkung der Kohlensäure der Luft. Daraus erklärt sich, dass ein solcher mit Gyps behandelter Kalk schneller fest wird. Sein eigentlicher Werth, die grössere Härte die er erlangt, oder was dasselbe ist, seine Fähigkeit, ungleich mehr Sand zu binden als gewöhnlich gelöschter Kalk, liegt auf einer anderen Seite; er ist der Ausfluss der ungleich grösseren Dichte. Je dichter das Kalkmaterial vor der Aufnahme von Kohlensäure, um so fester, härter und bindender ist auch das daraus hervorgehende Kalkcarbonat. Nun besteht zwar kein Unterschied in der Dichte des Kalks an sich, auf die eine oder andere Art gelöscht, wohl aber in der Dichte der Kalkmasse, die Poren eingerechnet. Mit Gyps behandelter Kalk behält beim Verarbeiten mit Wasser die Farbe wie im gebrannten Zustande, er besitzt nicht den äussersten Grad der Zertheilung, um eine weisse Milch zu bilden. Aber seine Zertheilung ist noch hinreichend,

---

[1]) Schott, Dingl. pol. J. CCIX, 130.

um ihn völlig gleichmässig mit einem starken Zusatz von Sand mischen zu können, und dabei ist er nahezu 2·5 mal dichter in Masse, als der unendlich zertheilte gewöhnlich gelöschte Kalk. Der erstere verkittet die Sandkörner sofort auf dem Wege der hydraulischen Bindung und bildet durch die darauf folgende Anziehung der Kohlensäure einen ungleich härteren und festeren Körper. Der gewöhnlich gelöschte Kalk liegt locker und sperrig zwischen den Kalktheilen und bindet erst nach dem mit dem allmäligen Austrocknen erfolgenden Anziehen von Kohlensäure. Wie Wolters nachgewiesen hat, erfolgt diese Anziehung erst in den letzten Stadien der Austrocknung und ist bei frischem nassen Mörtel so gut wie Null.

Die Auszeichnungen für Cement und Mörtel auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe XVIII. „Bau- und Civil-Ingenieurwesen" vermerkt.

Aluminium und Aluminiumverbindungen.

Von Dr. **Rud. Biedermann,**
Assistenten am Universitätslaboratorium zu Berlin.

Unter den metallischen Elementen ist es das Aluminium, welches in der Natur am verbreitetsten vorkommt. Als Bestandtheil der Erdrinde steht es in seiner Quantität nur dem Sauerstoff und dem Silicium nach. Es kommt nur im Mineralreich vor und nimmt, obgleich in der Erdschicht, in welcher die Pflanzen wachsen, immer mehr oder weniger Aluminiumverbindungen enthalten sind, an den Vorgängen des organischen Lebens keinen Antheil. Ebenso wenig wie die Metalle der alkalischen Erden findet sich das Metall der Thonerde in gediegenem Zustande vor, aber in Verbindungen als Oxyd, als Silicat, als Phosphat u. s. w. ist es ein Bestandtheil nicht nur einer überreichen Anzahl von Mineralien, sondern auch der meisten Gesteinsarten.

Zu den hervorragenden aluminiumhaltigen Mineralien gehören die, welche wesentlich aus Aluminiumoxyd, Al_2O_3, oder Thonerde bestehen, nämlich Corund, Smirgel und die geschätzten Edelsteine Rubin und Sapphir. Hervorzuheben sind ferner das Thonerdehydrat, $H_2Al_2O_4$, aus welchem die Mineralien Bauxit und Diaspor im Wesentlichen bestehen, und mehrere Verbindungen von Thonerde mit anderen Metalloxyden, wie der Chrysoberyll, $BeAl_2O_4$, der Spinell, $MgAl_2O_4$, der Gahnit, $ZnAl_2O_4$. Der Kryolith ist ein Doppelfluorid von der Zusammensetzung $Al_2F_6, 3NaF$. Von grösster technischer Bedeutung ist ein Thonerdesilicat, $Al_2O_3Si_2O_4 + 2$ aq., der Kaolin- oder Porcellanthon. Ein wasserfreies Thonerdesilicat ist der Topas, Al_2O_3, SiO_2, in welchem ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist. Hieran schliesst sich die gewaltige Anzahl der thonerdehaltigen Doppelsilicate, unter denen in erster Linie der Feldspath, Orthoklas, $K_2Al_2O_4, Si_6O_{12}$, anzuführen ist, der Hauptbestandtheil des Granits, des Gneiss, des Syenits, Por-

phyrs, Basalts, Trachyts u. s. w.; ferner der gewöhnliche Glimmer, $Mg_4 Al_2 O_7, Si_4 O_8$, ebenfalls ein wichtiges Glied in der Zusammensetzung des Granits und Gneiss u. s. w.; der Chlorit, $Mg Al_2 O_4, (Mg_3 O_3, Si_2 O_4). 3$ aq., der sowohl als Mineralindividuum, als auch als Grundbestandtheil verschiedener Schieferarten vorkommt. Andere wichtige Thonerdedoppelsilicate sind der Albit oder Natronfeldspath, $Na_2 Al_2 O_4, Si_6 O_{12}$; der Kaliglimmer, $K_2 Al_6 O_{10}, Si_6 O_{12}$, 2 aq.; der Labradorfeldspath, $Ca Al_2 O_4, Si_3 O_6$; der Granat, $Ca_3 Al_2 O_6, Si_3 O_6$; der Smaragd oder Beryll, $Be_3 Al_2 O_6, Si_6 O_{12}$. Ferner gehört hierher die zahlreiche Familie der Zeolithe, wasserhaltiger Silicate, welcher z. B. der Stilbit, $Ca Al_2 O_4, Si_6 O_{12}$. 6 aq., der Prehnit, $Ca_2 Al_2 O_5, Si_3 O_6$. aq., angehören. Ein eigenthümliches schwefelhaltiges Natron-Thonerdesilicat bildet den schönen blauen Schmuckstein Lapis Lazuli.

Doch genug dieser Aufzählung der Thonerdemineralien! Die Bedeutung vieler von ihnen geht weit über das mineralogische und geognostische Interesse hinaus; manche sind als Schmucksteine begehrte Luxusartikel; noch wichtiger ist es, dass viele in mannichfaltigster Weise den gewerblichen Zwecken nutzbar gemacht sind. Wenn auch der Nutzen mancher schon von Alters her erkannt worden ist, so hat doch auch jedes Jahr des in diesem Bericht geschilderten Zeitraums Fortschritte in ihrer Verarbeitung und Verwendbarkeit zu verzeichnen gehabt.

Wie das Magnesium, das Metall der Bittererde, von technischer Bedeutung ist, so ist dies auch mit dem Metall der Thonerde, dem Aluminium, der Fall. Die Darstellung desselben gehört zu den berühmtesten Entdeckungen des grossen Göttinger Chemikers Friedr. Wöhler. Vor ihm hatte schon Davy Versuche zur Abscheidung des Metalls aus der Thonerde gemacht, ohne den Zweck erreicht zu haben. Später scheint Oersted, durch Zerlegung von Aluminiumchlorid mittelst Kaliumamalgam ein Aluminiumamalgam erhalten zu haben. Aus dem Verhalten des Aluminiums geht hervor, dass er feuchtes Aluminiumchlorid oder kaliumhydrathaltiges Kaliumamalgam angewendet haben muss, denn nur mit Alkalilösung benetzt legirt sich das Aluminium mit dem Quecksilber. Bei Anwendung reiner und trockner Materialien konnte Wöhler auf dem von Oersted eingeschlagenen Wege das Metall nicht erhalten. Dagegen gelang es ihm im Jahre 1827, das Metall nach einer Methode zu isoliren, die seitdem für solche Processe specifisch geworden ist und ihrem Principe nach heute noch zur Darstellung sowohl des Aluminiums als auch des Magnesiums dient. Er schmolz Aluminiumchlorid, welches durch Einwirkung von Chlorgas auf ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle zu erhalten ist, mit Kalium in einem dicht verschlossenen Tiegel zusammen und bekam unter einer Schlacke von Chlorkalium das Metall in Form eines grauen Pulvers. Im Laufe der Zeit brachte er einige Verbesserungen bei der Ausfüh-

rung dieser Reduction an, und erhielt das Metall in Mengen, die zur Erforschung der Chemie desselben genügten, aber den Gedanken einer praktischen Verwerthung ausschlossen. Diese wurde angebahnt, als H. Sainte-Claire Deville sich vom Jahre 1854 ab mit der Darstellung beschäftigte. Er bediente sich des Natriums an Stelle des Kaliums. Anfangs leitete er Chloraluminium dampfförmig über erhitztes Natrium, wobei Aluminium und ein weniger flüchtiges Doppelsalz von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid entsteht. Das letztere kann im Wasserstoffstrom abdestillirt werden und Aluminium bleibt in Kügelchen zurück.

H. Ste.-Claire Deville constatirte die werthvollen Eigenschaften des Metalls: dass es beim Schmelzen und Giessen sich nicht oxydire, in siedendem Wasser blank bleibe und durch verdünnte Säuren nicht angegriffen werde, und richtete unverdrossen seine Bemühungen auf die fabrikmässige Darstellung des Aluminiums, Bemühungen, welche durch eine vom Kaiser Napoleon III. bewilligte grössere Summe Geldes wesentlich gefördert wurden. In der chemischen Fabrik zu Javelle wurde zuerst im Grossen Aluminium dargestellt, welches als industrielles Object auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1855 figurirte. Später verband sich Deville mit Debray, Morin und den Gebrüdern Rousseau. In der Fabrik der letzteren wurden die Methoden entwickelt; sie erlangten unter der Leitung des Hrn. Morin in Nanterre, später unter derjenigen der Herren Merle und Usiglio in Salindres die Vollkommenheit, mit der man heute in mehreren Fabriken das Aluminium gewinnt.

Nicht nur die Technik, sondern auch die reine Wissenschaft ist dieser Entwickelung der Aluminiumfabrikation zu grossem Danke verpflichtet. Man suchte nach billigen Quellen und Bereitungsweisen der Materialien zur Aluminiumfabrikation, des Chloraluminiums und des Natriums. Dadurch wurde einerseits die Industrie ins Leben gerufen, welche sich mit der Verarbeitung von Kryolith und Bauxit befasst; andererseits ist es den Bemühungen Deville's gelungen, auf billigem Wege metallisches Natrium darzustellen. Während der Preis desselben im Jahre 1852 noch 2000 Frcs. das Kilogramm war, wurde es 10 Jahre später zu 15 Frcs. in den Handel gebracht. Heute stellt man sich reines Aetznatron aus Natrium dar, und wenn man bedenkt, welch schätzbares und beliebtes Reagens bei wissenschaftlichen Arbeiten das Natrium ist, und wie sehr sowohl die unorganische als die organische Chemie durch den Gebrauch desselben gefördert ist, so können wir die Verdienste um die Natrium- und damit um die Aluminiumfabrikation kaum hoch genug anschlagen.

Anstatt des reinen Chloraluminiums wandte Deville bald dessen Doppelsalz mit Chlornatrium an, welches er durch Natrium in einem Flammofen reducirte. Chloraluminium und seine Doppelsalze ziehen indessen sehr begierig Feuchtigkeit an und dann entstehen beim Erhitzen Salzsäure und Thonerde. Diese letztere überzieht die einzelnen

reducirten Aluminiumkugeln mit einer dünnen Haut, welche das Zusammenschmelzen erschwert. Dies Oxyd wird, wie Rousseau und Morin fanden, von Fluoriden gelöst; deshalb setzt man dem Doppelsalz Flussspath oder, wie Pelouze und Fremy zuerst empfohlen haben, Kryolith zu.

Kryolith vermag das Doppelchlorid zu ersetzen; er wird aber, seitdem der Bauxit reichlich und billig zu haben ist, nicht mehr zur Aluminiumdarstellung benutzt. Er übernimmt jetzt bei der Fabrikation die Rolle des Flussmittels. H. Rose[1]) bediente sich zuerst des Kryoliths, dieser Doppelverbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium, welche dem künstlich dargestellten Aluminium-Natrium-Doppelchlorid analog zusammengesetzt ist. Er erhitzte Schichten von gepulvertem Kryolith und Natrium, wozu er als Flussmittel Chlorkalium gefügt hatte, in eisernen Tiegeln zum Glühen, rührte die geschmolzene Masse mit einem Eisenstabe und liess erkalten. Das so erhaltene Metall war indess stark eisenhaltig. Wöhler[2]) brachte in Bezug auf das Flussmittel eine Abänderung an; er wendete eine Mischung von 7 Thln. Kochsalz und 9 Thln. Chlorkalium an und vermochte dadurch die Schmelze in gewöhnlichen Thontiegeln vorzunehmen. Das erwähnte Salzgemisch wurde mit dem gleichen Gewichte gepulverten Kryoliths versetzt und 50 Thle. dieser Mischung wurden mit 8 bis 10 Thln. Natrium geschmolzen. Das so erhaltene Metall war frei von Silicium, aber die Ausbeute betrug nie mehr als $^1/_3$ des Aluminiumgehalts im Kryolith. Es würde, wie Wöhler bemerkt, von grossem Vortheil sein, wenn man das 32 p.C. Aluminium enthaltende Aluminiumfluorid aus dem nur 13 p.C. enthaltenden Kryolith auf leichte Weise isoliren könne. Diese Abscheidung ist bis jetzt nicht gelungen. Hr. Brunner[3]) hat den Vorschlag gemacht, Aluminiumfluorid durch Einwirkung von Fluor auf Thonerde darzustellen. Es scheint dieser Vorschlag im Grossen nicht ausgeführt zu sein. Kryolith wurde in der unter der Leitung der Herren Ch. und A. Tissier stehenden Fabrik zu Amferville-la-mi-voie bei Rouen, so lange sie bestand, auf Aluminium verarbeitet. Jetzt ist das Hauptmaterial zur Aluminiumdarstellung der Bauxit. Ein Bild der gegenwärtigen Fabrikation des Aluminiums giebt uns der diesem folgende Aufsatz aus der Feder des Hrn. Prof. A. Wurtz.

Schliesslich ist nicht unerwähnt zu lassen, dass manche Versuche gemacht worden sind, um das kostspielige Natrium durch billigere Reductionsmittel zu ersetzen. Wir wollen einige innerhalb der letzten zehn Jahre in dieser Richtung gemachten Vorschläge erwähnen. Hr. Basset[4])

---

[1]) H. Rose, Berl. akad. Ber. 1855, 512. [2]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XCIX, 255. [3]) Brunner, Wagn. Jahresber. 1856, 5. [4]) Basset. Génie industriel 1864, tome I, 152; Wagn. Jahresber. 1864, 19; vergl. auch Muspratt's Chemie von B. Kerl u. F. Stohmann. 3. Aufl. S. 568.

behauptet, dass alle Metalloide und Metalle, welche das Chloraluminium zersetzen und dabei Chloride bilden, welche leichtflüssiger oder flüchtiger als das Chloraluminium oder dessen Doppelsalz mit Chlornatrium sind, die Reduction sowohl des Chloraluminiums als des Doppelsalzes bewerkstelligen können. Es können daher Arsen, Bor, Cyan, Zink, Antimon, Quecksilber, selbst Zinn, ferner die Amalgame von Zink, Antimon und Zinn als Reductionsmittel dienen. Am besten eigne sich das Zink dazu wegen seiner Wohlfeilheit, seiner leichten Anwendbarkeit, seiner Flüchtigkeit und seiner Eigenschaft, sich leicht mit Aluminium zu legiren. Zink nimmt die Stelle des Aluminiums in dem Doppelsalz ein. Das austretende Aluminium legirt sich mit dem überschüssigen Zink. Durch wiederholtes Schmelzen dieser Legirung mit dem Doppelchloride kann dieselbe mit Aluminium angereichert werden. Das Zink wird dann durch Destillation von dem Aluminium getrennt.

Im Grossen soll die Operation folgendermaassen ausgeführt werden. Man bringt 3 Gewthle. Chloraluminium-Chlornatrium zum Schmelzen und setzt nach dem Verdampfen der beigemengten Salzsäure 2 Gewthle. gekörntes Zink zu. Letzteres schmilzt rasch; beim Umrühren verdickt sich die Masse der Chloride und wird fest, während die entstandene Aluminium-Zink-Legirung flüssig bleibt. Die aus Chloraluminium, Chlornatrium und Chlorzink bestehende Salzmasse wird sodann in einen Tiegel oder Ofen gebracht und die bei der vorhergehenden Operation gewonnene Legirung hinzugefügt. Man erhitzt sodann allmählich bis zur stärksten Rothgluth, welche Temperatur eine Stunde lang unterhalten wird. Dann rührt man die geschmolzene Masse mit einem eisernen Stabe und sticht nach dem Erstarren das Metall ab. Man gewinnt so eine Legirung, welche aus etwa gleichen Theilen Aluminium und Zink besteht. Wird diese Legirung mit Aluminium-Natrium-Doppelchlorid wiederum umgeschmolzen, so wird sie so angereichert, dass sie nur noch wenige Procent Zink enthält. Man befreit sie von diesen dadurch, dass man sie, unter Zusatz von etwas Flussspath, noch einmal mit dem Doppelchlorid umschmilzt, wobei die Temperatur bis zur Weissgluth gesteigert wird, so dass die letzten Antheile Zink verdampft werden. Bei Anwendung reinen Zinks erhält man so reines Aluminium.

Diese Basset'sche Methode ist von Hrn. Wedding[1]) geprüft und wird von ihm empfohlen. Nur erfordere das Verfahren wegen der hohen Temperatur viel Vorsicht. Auch Hr. Specht hat schon im Jahre 1860 das Chloraluminium durch Zink zersetzt und dies Verfahren als das für die Praxis geeignetste bezeichnet.

Hr. Dullo[2]) giebt an, dass die Reduction des Doppelchlorids mit

[1]) Wedding, Wagn. Jahresber. 1865, 17; Verhandl. d. V. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preussen 1865, 51. [2]) Dullo, Wagn. Jahresber. 1865, 16; Deutsche ill. Gewerbeztg. 1865, Nro. 25.

Zink keine Schwierigkeiten biete, wenn sie auch nicht so leicht wie die mittelst Natriums vor sich gehe. Dennoch hat dies Verfahren keinen Eingang in die Praxis gefunden. Vermuthlich veranlasst die hohe Temperatur, welche zum Abtreiben des Zinks erforderlich ist, das Verbrennen eines grossen Theils Aluminiums.

Hr. Dullo[1]) empfiehlt ausserdem, das Aluminiumchlorid nicht aus Kryolith oder Bauxit, sondern aus dem wohlfeilen Thon darzustellen. Er mischt 100 Gewthle. von Eisen und Sand möglichst freien Thons innigst mit 120 Gewthln. Kochsalz und 30 Gewthln. Kohlepulver nebst der erforderlichen Menge Wasser. Nach dem Trocknen wird die Masse in nussgrosse Stücke zerschlagen, mit welchen man eine Thonretorte oder ein Rohr von feuerfestem Thon anfüllt. Man erhitzt bis zum Glühen und leitet Chlorgas hindurch. Unter Entweichung von Kohlenoxyd bildet sich Chloraluminium, später auch Chlorsilicium. Erst wenn alle Thonerde in Chlorid umgewandelt ist, beginnt die Bildung des letzteren, was sich dadurch bemerklich macht, dass sich Chlorgeruch am Ende des Rohrs oder der Retorte zeigt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, hört man mit dem Zuleiten von Chlor auf und zieht das glühende Gemisch aus der Retorte unmittelbar in Wasser. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, um die geringe aus dem Chlorsilicium herrührende, in Lösung übergegangene Kieselsäure abzuscheiden. Dann nimmt man wieder mit Wasser auf und dampft das Doppelchlorid zur Trockne ein.

Einige andere Darstellungsvorschläge, welche einer früheren Zeit angehören, als derjenigen, welcher dieser Bericht gewidmet ist, mögen nur ganz kurz erwähnt sein.

Hr. Petitjean[2]) zersetzt Schwefelaluminium, das nach Fremy dargestellt wird, durch Glühen in einem Tiegel, durch dessen Boden ein Strom Kohlenwasserstoffgas geleitet wird. Auch durch Vermischen des Schwefelaluminiums mit Eisenfeile und Glühen bewirkt er die Zersetzung.

Hr. Cumenge[3]) glüht Schwefelaluminium mit Thonerde oder wasserfreiem Aluminiumsulfat. Unter Entwickelung von schwefliger Säure wird Aluminium reducirt. Ein ähnliches Patent liess sich Hr. Johnson ertheilen.

Hr. Corbelli[4]) in Florenz liess sich für England folgendes Verfahren patentiren. Ein Gemisch von 100 Gewthln. Thon mit 600 Gewthln. englischer Schwefelsäure oder ganz concentrirter Salzsäure wird allmählich auf 450° bis 500° erhitzt. Die so erhaltene Masse wird mit 200 Gewthln. Blutlaugensalz und 150 Gewthln. Kochsalz vermischt und

---

[1]) A. a. O. [2]) Petitjean, London Journ. of Arts 1858, 282; Wagn. Jahresber. 1858, 1. [3]) Cumenge, Rep. of pat. invent. 1858, 142; Wagn. Jahresber. 1858, 1. [4]) Corbelli, Rep. of pat. invent. 1858, 300; Wagn. Jahresber. 1858, 2.

diese Mischung in einem Tiegel zur Weissgluth erhitzt. Nach Versuchen von Deville gelingt die Reduction nach dieser Methode nicht.

Hr. Knowles[1]) zersetzt Chloraluminium bei hoher Temperatur durch Cyankalium.

Hr. Fleury[2]) in Boston, reducirt Aluminium aus Thonerde, welche er mit Gastheer, Harz, Petroleum und ähnlichen Substanzen zu einem Brei anmacht. Dieser Teig wird zu Kugeln geformt, welche nach dem Trocknen in einer Röhre bei Kirschrothgluth mit Kohlenwasserstoffen unter einem Druck von 20 bis 30 Pfd. pr. Quadratzoll behandelt werden. Der erhaltene Aluminiumschwamm wird mit Zink geschmolzen und letzteres nachher abdestillirt.

Schliesslich sei noch ein von Hrn. Gauduin[3]) vorgeschlagenes Verfahren erwähnt, dem er das wohl etwas anzuzweifelnde Epitheton „*économique*“ beilegt. Danach soll Kryolith mit der gleichen Menge Kochsalz zusammengeschmolzen und durch die geschmolzene Masse der elektrische Strom geleitet werden. Am positiven Pol entweiche gasförmiges Fluor, während am negativen Pol sich das Aluminium ansammele.

Das käufliche Aluminium ist nie chemisch rein, wie aus den folgenden Analysen ersichtlich ist.

	1.	2.	3.	4.	5.
Aluminium	88·35	92·969	96·253	92·00	92·5
Silicium	2·87	2·149	0·454	0·45	0·7
Eisen	2·40	4·882	3·293	7·55	6·8
Kupfer	6·38	—	—	—	—
Blei	Spur	—	—	—	—
Natrium	—	Spur	Spur	—	—

	6.	7.	8.	9.	10.
Aluminium	96·16	94·7	—	—	97·20
Silicium	0·47	3·7	·04	0·12	0·25
Eisen	3·37	1·6	1·62	2·20	2·40
Kupfer	—	—	—	—	—
Blei	—	—	—	—	Spur
Natrium	—	—	—	—	—

1. Pariser, nach Salvétat. 2. Pariser. 3. Berliner, nach Mallet. 4. Pariser, im Haag verarbeitet. 5. u. 6. Pariser, nach Dumas. 7. Von Bonn bezogen, nach Kraut. 8. u. 9. von Morin & Co. zu Nanterre (1862), nach Kraut. 10. Ebendaher, nach Sauerwein.

[1]) Knowles, Rep. of pat. invent. 1858, 249; Wagn. Jahresber. 1858, 1. [2]) Fleury, Chem. News 1869, 162; Wagn. Jahresber. 1869, 6. [3]) Gauduin, Monit. scientif. 1869, 62; Wagn. Jahresber. 1869, 7.

Das Aluminium zeigt eine angenehm weisse Farbe mit einem leichten Stich ins Blaue. Es lässt sich sehr gut poliren. Eine matte Oberfläche von sehr schönem Aussehen ist leicht hervorzurufen durch schwaches Aetzen mit verdünnter Natronlauge und nachheriges Waschen mit Salpetersäure. Es ist sehr hämmerbar und ziehbar, so dass es sich zu ausserordentlich dünnem Blattaluminium schlagen und zu dem feinsten Draht ziehen lässt. Das gegossene Metall hat etwa die Härte des Silbers, das gehämmerte die des weichen Eisens. Die Zähfestigkeit des gehämmerten Metalls kommt nach Hrn. v. Burg [1]) der des Kupfers nahezu gleich. Karmarsch [2]) fand sie noch geringer als die des Zinks. Es zeigt einen hellen, dem des Krystallglases gleichenden Klang. Der Klang ist so helltönend, dass er selbst für starknervige Personen aufhört angenehm zu sein, was wohl hauptsächlich dazu beigetragen hat, dass der Deville'sche Vorschlag, das Metall zu Glocken zu verwenden, keine Ausführung gefunden hat.

Das Volumgewicht des geschmolzenen Metalls ist 2·56, das des gehämmerten 2·67; es ist also etwa vier mal leichter als Silber. Es leitet die Elektricität weit besser (nach Deville acht mal) als Eisen; es ist nicht magnetisch. Sein Schmelzpunkt liegt etwa bei 700°.

Sowohl in trockener als auch in feuchter Luft ist das Aluminium in compacten Massen unveränderlich; auch beim Schmelzen oxydirt es sich nicht bemerkbar. Blattaluminium verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanze. Unreines Aluminium, besonders in fein vertheiltem Zustande, verliert indessen schnell seinen Glanz an der Luft durch oberflächliche Oxydation. Salzsäure von jeder Concentration löst das Aluminium leicht unter Wasserstoffentwickelung, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Die meisten Sauerstoffsäuren, so besonders Salpetersäure, üben weder in der Kälte noch in der Wärme eine Wirkung auf das Metall aus. Organische Säuren, z. B. Essigsäure und Weinsäure, wirken für sich nur schwach auf Aluminium ein, bei Gegenwart von Kochsalz aber greifen sie das Metall stark an [3]), ein Umstand, der bei etwaiger Benutzung desselben zu Kochgeschirren zu berücksichtigen ist. Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien greifen selbst bei hoher Temperatur das Aluminium nicht an. Mit manchen Metallen lässt sich das Aluminium leicht legiren. Von besonderer Bedeutung sind die Kupferlegirungen mit 5 bis 11 p. C. Aluminium, welche leicht verarbeitbare Bronzen von Goldfarbe darstellen.

Eine grosse Schwierigkeit setzte sich anfangs der Verwendung des Metalls insofern entgegen, als es unmöglich schien, dasselbe zu

---

[1]) v. Burg, Dingl. pol. J. CLI, 286. [2]) Karmarsch, Dingl. pol. J. CLII, 441, CLXXII, 55; Wagn. Jahresber. 1864, 22. [3]) Neues Handwörterbuch der Chem. von Fehling, I, 339.

löthen. Dieses Problem ist indess von Hrn. Ph. Mourey in Paris gelöst worden. Seine Methode ist kurz die folgende [1]).

Man bedarf je nach den zu verbindenden Gegenständen fünf verschiedener Lothe von folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Zink	80	85	88	90	94
Kupfer	8	6	5	4	2
Aluminium	12	9	7	6	4

Zur Bereitung der Lothe wirft man zunächst das Kupfer in den Tiegel. Ist dieses geschmolzen, so wird das Aluminium in drei bis vier Portionen zugesetzt. Man rührt die geschmolzene Masse mit einem kleinen Eisenstäbchen um und trägt endlich die nöthige Menge reinen Zinks ein. Dies schmilzt sehr rasch. Um den Zutritt der Luft und dadurch die Oxydation des Zinks auszuschliessen, giesst man etwas Fett oder Steinkohlentheeröl auf die Masse. Sobald das Zink geschmolzen ist und nachdem man nochmals die Legirung umgerührt hat, wird diese in eine ebenfalls mit Fett oder Benzin ausgestrichene Stangenform gegossen.

Die Metallstücke, welche zusammengelöthet werden sollen, werden nach sorgfältiger Reinigung an den Verbindungsstellen mit einer feinen Feile etwas rauh gemacht; dann bringt man das passende Loth, welches zur Grösse von Hirsekörnern zerkleinert ist, darauf. Der Gegenstand wird auf erwärmte Holzkohlen gelegt und sodann das Loth durch eine Gebläseflamme oder durch eine Richemont'sche Terpentinöllampe geschmolzen. Dabei streicht man dasselbe mit einem kleinen Kolben von reinem Aluminium aus und sucht es dabei so viel wie möglich in die Fugen durch gelindes Andrücken einzutreiben. Der Löthkolben muss aus Aluminium bestehen, da jedes andere Metall sich mit den Bestandtheilen des Lothes legiren würde. Für Bijouteriewaaren und dergleichen wendet Hr. Mourey das Loth Nro. I. an; für grössere Gegenstände, wie Kaffeekannen u. s. w., das Loth Nro. IV. Die so ausgeführten Löthungen sind so vollkommen, dass zusammengelöthete Streifen Aluminiumblech beim Hin- und Herbiegen nie an der Löthstelle, sondern nur ausserhalb derselben brechen.

Nach Hrn. Bablon [2]) soll das Aluminium erst galvanisch mit einer dünnen Schicht Kupfer bedeckt werden, und diese als Befestigungspunkt für das Löthkorn dienen. Einer starken Ziehkraft dürfte diese Verbindung wohl nicht widerstehen, da das galvanische Kupfer dem Aluminium nur schwach adhärirt; aber wenn die Stücke nur Druck-

[1]) Nach Muspratt's Chemie von Kerl u. Stohmann, 3. Aufl. 1874, 570. [2]) Bablon, Bullet. soc. chim. 1873, XX, 317; Dingl. pol. J. CCX, 473.

kräfte oder Querziehungen auszuhalten haben, so leistet das Verfahren gute Dienste.

Die Vergoldung und Versilberung des Aluminiums auf galvanischem Wege bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Nach Hrn. Tissier gelingt die Vergoldung auch ohne Anwendung des galvanischen Stroms vermittelst einer Lösung des sogenannten *Sel d'or*, welches man bereitet, indem man 8 g Gold in Königswasser löst, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und Kalkmilch zusetzt, womit man einige Zeit digeriren lässt. Der Niederschlag von Calciumaurat und Calciumhydrat wird mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 20 g Natriumhyposulfit in 1 l Wasser übergossen. Die filtrirte Flüssigkeit vergoldet das Aluminium schon in der Kälte [1]).

Das Plattiren des Aluminiums mit anderen Metallen, sowie umgekehrt anderer Metalle mit Aluminium ist von erheblichen Schwierigkeiten begleitet. Jede Plattirung erfordert ein angehendes Verschmelzen beider Metalle und deren schliessliche innige Uebereinanderlagerung durch gemeinsames Auswalzen. Wie Hr. Cl. Winkler [2]) mittheilt, vermag nach seinen Erfahrungen das Aluminium diesen Anforderungen nicht zu entsprechen. Da die Ductilität des Aluminiums schon durch sehr geringe Beimengungen anderer Metalle im höchsten Grade beeinträchtigt wird, so wird, wenn es auch gelingt, eine Aluminiumdecke auf ein anderes Metall aufzuschmelzen, an der Verbindungsstelle eine Legirungszone von solcher Sprödigkeit sich bilden, dass sie unter dem Drucke der Walzen zu Pulver zermalmt wird, wodurch dann natürlich der Zusammenhang zwischen Aluminium und dem zweiten Metall gelöst wird. Aber selbst wenn eine Plattirung mit Aluminium möglich wäre, so würde eine dünne Aluminiumdecke doch nicht von langer Dauer sein; denn so widerstandsfähig unser Metall in compactem Zustande gegen Sauerstoff und Schwefelwasserstoff ist, so wenig dauerhaft erweist es sich in vertheiltem Zustande.

Wie Eingangs schon erwähnt ist, wurde zuerst in der Fabrik zu Javelle von H. Ste.-Claire Deville Aluminium zum Zwecke der Verarbeitung zu den verschiedensten Gegenständen dargestellt. Dieser Gelehrte giebt bei Gelegenheit einer Vorlesung, die er in den *Soirées scientifiques de la Sorbonne* im Laufe des Jahres 1864 hielt, eine merkwürdige Notiz über die Entdeckung des Aluminiums, die hierher zu setzen uns erlaubt sein möge [3]). Er erzählt: „Gestatten Sie mir zum Schluss, auch eines in der That sehr unglücklichen Vorgängers zu erwähnen, der in der Geschichte der Aluminiumindustrie nicht vergessen werden darf. Ich verdanke die betreffende Notiz dem General v. Béville,

---

[1]) Muspratt's Chemie a. a. O. — [2]) Cl. Winkler, Deutsche Industriezeitg. 1872, 192; Dingl. pol. J. CCIV, 381; Wagn. Jahresber. 1872, 3.
[3]) Monit. scientif. 1864, 488; Wagn. Jahresber. 1864, 32.

welcher sie bei vielen römischen Schriftstellern aufgefunden hat. Ein armer Arbeiter verstand aus dem thonhaltigen Glase eine entschieden metallische Substanz abzuscheiden, aus welcher er eine Schale fertigte, die er dem Kaiser Tiberius darbot. Der Kaiser nahm die Schale an und lobte den Arbeiter über die Maassen. Letzterer warf, um dem Kaiser die werthvollen Eigenschaften der Schale zu zeigen, dieselbe zur Erde, sie zerbrach nicht, sondern wurde nur verbogen, und der kleine Schaden konnte durch einige Hammerschläge ebenso leicht reparirt werden, als wenn die Schale von Gold oder Silber gewesen wäre. Dieses aus dem Thon dargestellte Metall war und konnte nichts Anderes sein als Aluminium. Man fragte den Arbeiter, ob das Geheimniss der Bereitung des Metalls ihm allein bekannt sei, worauf er erwiderte: nur ihm allein und Jupiter. Tiberius, die Befürchtung hegend, es möchten Gold und Silber durch einen so gemeinen Körper, wie die Thonerde, entwerthet werden, liess die Werkstätte des Arbeiters zerstören und ihm selbst den Kopf abschlagen: *Eum decollari jussit imperator.*" Am Schlusse seines Vortrags las Deville die hierauf bezügliche Arbeit des Hrn. v. Béville vor, welche mit den Worten endigt: „Es ist mir gesagt worden, dass Hr. Deville doch des nämlichen Aluminiumverbrechens schuldig, vom Kaiser der Franzosen eine ganz entgegengesetzte Behandlung erfahren habe. Allerdings hiess jener römische Imperator Tiberius, und unser Kaiser nennt sich Napoléon III." [1])

Wenn man die vortheilhaften Eigenschaften, welche das Aluminium besitzt, übersieht, seine Farbe, seine Leichtigkeit, seine Unveränderlichkeit an der Luft und in Schwefelwasserstoff, seine Unschädlichkeit

[1]) Diese Geschichte wird allerdings in ähnlicher Weise von römischen Schriftstellern mitgetheilt. So erzählt Petronius Arbiter (Satyricon, cap. LI Ed. Büchler): *„Fuit tamen faber, qui fecit phialam vitream, quae non frangebatur. Admissus ergo Caesarem est cum suo munere; deinde fecit reporrigere Caesarem, et illam in pavimentum projecit. Caesar non pote validius quam expavit; at ille sustulit phialam de terra; collisa erat, tanquam vasum aeneum. Deinde martiolum de sinu protulit, et phialam otio belle correxit. Hoc facto, putabat, se solium Jovis tenere; utique postquam ille dixit: Namquid alius scit hanc condituram vitreorum? Vide modo. Postquam negavit, jussit illum Caesar decollari; quia enim, si scitum esset, aurum pro luteo haberemus."* Ganz ähnlich schreibt Dio Cassius (R. R. Lib. LVII, cap. XXI). Plinius (Hist. naturalis, Lib. XXXVI, cap. 66, § 195) berichtet: *„Ferunt Tiberio principe excogitatum vitri temperamentum, ut flexibile esset, et totam officinam artificis ejus abolitam, ne aeris, argenti, auri metallis pretia detraherentur: eaque fama crebrior diu, quam certior fuit."* Man bemerkt, dass nirgends von einem aus Thon gewonnenen Material der Vase die Rede ist; vielmehr wird das Gefäss ausdrücklich stets gläsern (*vitreus, ὑαλοῦς*) genannt. Wenn man noch die Schwierigkeit der Darstellung des Aluminiums in Betracht zieht, so kann man dem Schluss, dass die Vase aus Aluminium bestanden habe, wie mir scheint, durchaus keine Berechtigung zuerkennen. Die Pointe der Erzählung des Hrn. v. Béville ist wohl mehr in den Schlussworten zu suchen.

für die menschliche Gesundheit, seine vollkommene Bearbeitungsfähigkeit, so muss man in der That sich wundern, dass es eine so geringe Benutzung findet, dass die grossen Hoffnungen, mit denen sein Erscheinen nach der Deville'schen Darstellung begrüsst wurde, so wenig realisirt sind. Der Handelspreis des Aluminiums würde bei Massenproduction sich erheblich verringern lassen. Er ist von dem des Natriums abhängig, dessen Darstellung bei gesichertem massenhaften Absatz wohl auch noch wohlfeiler auszuführen wäre. Aber es fehlt eben an allgemeiner Nachfrage. Die Vortheile von Geräthschaften aus Aluminium scheinen doch nicht so auf der Hand zu liegen, als dass sie alte Gewohnheiten leicht überwinden könnten. Während auf der Londoner Weltausstellung vom Jahre 1862 noch zahlreiche Gegenstände aus Aluminium figurirten, zeigten die Pariser Ausstellung von 1868, sowie die Wiener, dass das Interesse an dem „Silber aus Thon" seit einiger Zeit im Erlöschen ist.

Das nach Deville dargestellte Aluminium diente anfangs zu Schmucksachen und sonstigen Luxusartikeln; eine kunstvoll ciselirte Kinderklapper (*hochet*), für den 1856 geborenen Sohn des Kaisers Napoleon bestimmt, war das erste Stück dieser Art[1]). Bald wurden auch wegen seines geringen Volumgewichtes Operngläser und Fernröhre mit Aluminiumröhren hergestellt. Bei physikalischen Instrumenten und feineren Apparaten überhaupt, wo die Trägheit schwerer Massen hinderlich ist, ersetzt das Aluminium vortheilhaft andere Metalle. Auch Säbelscheiden und Degengriffe sind daraus angefertigt worden. Die Adler auf den Fahnenstangen der französischen Armee sind um mehr als zwei Kilogramm leichter geworden, seitdem man sie aus Aluminium macht. Da das Metall sich leicht zum feinsten Draht ausziehen lässt so hat man Stickereien, Spitzen, Tressen, Posamentierwaaren aus Aluminiumdraht verfertigt. Vor silbernen Artikeln gleicher Art haben diese Fabrikate den Vorzug, dass sie äusserst leicht sind und nicht anlaufen.

Die Anwendung des Aluminiums hat indess, wie gesagt, sehr abgenommen. Daraus verfertigte Bijouterien sieht man heute fast nicht mehr. Die Optiker gebrauchen es noch oft zu Fernröhren und dergleichen. Neuerdings wird es auch vielfach zu chirurgischen Zwecken benutzt. In den Ateliers der Instrumentenfabrik von Chr. Schmidt in Berlin werden beträchtliche Mengen zur Anfertigung von Beinschienen und dergleichen verbraucht.

Wenn sich nun nicht verkennen lässt, dass die hohen Erwartungen mit denen das Erscheinen des Aluminiums das Publicum erfüllt hatte, nicht verwirklicht worden sind, so findet doch die Aluminiumindustrie

---

[1]) H. St. Claire-Deville, Rapports des membres de la section franç. du jury internat. Paris 1862, t. I, p. 104—114; Wagn. Jahresber. 1864, 16.

eine sichere Garantie ihres Bestehens in der Verwendung des Metalls zu Aluminiumlegirungen, welche wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften der ausgedehntesten Anwendung fähig sind.

Das Aluminium legirt sich mit den meisten Metallen direct, meistens unter starker Erhitzung, die sich bis zur Feuererscheinung steigern kann. Kleine Mengen fremder Metalle influiren auf die Eigenschaften des Aluminiums, während umgekehrt auch geringe Mengen von diesem verändernd auf die Eigenschaften anderer Metalle wirken.

Von der grössten technischen Bedeutung sind die Legirungen des Aluminiums mit dem Kupfer, die Aluminiumbronzen. Schon 1 p.C. Aluminium zu reinem Kupfer gesetzt, vermehrt nach Tissier[1]) beträchtlich die Zähigkeit des letzteren, erleichtert das Schmelzen und giebt ihm die Eigenschaft, die Formen vollkommen auszufüllen und einen dichten nicht blasigen Guss zu liefern. Zugleich wird das Kupfer widerstandsfähiger gegen chemische Agentien, gewinnt an Härte ohne an Hämmerbarkeit einzubüssen und vereinigt in sich die technisch werthvollsten Eigenschaften der Bronze und des Messings. Die Farbe der Legirung ist fast kupferroth.

Eine Kupferlegirung mit 2 p.C. Aluminium wird in den Werkstätten des Hrn. Christofle in Paris zu Kunstgegenständen verarbeitet. Sie lässt sich gut mit Grabstichel und Meissel behandeln.

Die eigentlichen Aluminiumbronzen, d. h. Legirungen von 90 bis 95 p.C. Kupfer mit 10 bis 5 p.C. Aluminium, sind nach Hrn. R. Wagner[2]) zuerst von Hrn. John Percy im Jahre 1855 erhalten worden. Sie wurden durch die Untersuchungen des Hrn. Deville[3]) allgemein bekannt.

Zur Darstellung dieser Legirungen muss völlig reines Kupfer, z. B. auf galvanischem Wege gefälltes oder gediegenes Kupfer vom Lake superior verwendet werden. Gewöhnliches käufliches Kupfer giebt, vermuthlich wegen der Gegenwart von Eisen, nur ungenügende Resultate. Wenn man in geschmolzenes Kupfer ein Neuntel seines Gewichts Aluminium einträgt, so vereinigen sich beide Metalle energisch unter solcher Wärmeentwickelung, dass der Tiegel, wenn er nicht vorzüglich feuerfest ist, erweicht und zusammensinkt. Das von Hrn. Benzon[4]) angegebene Verfahren, die Bronze durch Glühen von Kupferoxyd oder fein zertheiltem metallischen Kupfer, Thonerde und Kohle, am besten Thierkohle, herzustellen, erwies sich nach Versuchen von Bolley[5]), sowie nach Versuchen, welche von Hrn. K. List[6]) in der königl. Geschützgiesserei in Augsburg angestellt wurden, als nicht ausführbar. Bei der Schmelz-

[1]) Tissier, Compt. rend. XXXXIII, 885; Wagn. Jahresber. 1865, 20. [2]) Wagn. Jahresber. 1863, 17. [3]) Bull. Soc. d'Encour. 1864, 213. [4]) Benzon, Rep. of pat.-invent. Aug. 1859, 130; Wagn. Jahresber. 1859, 9. [5]) Bolley, Schweiz. pol. Zeitschr. 1860, 16. [6]) List, Progr. d. Prov.-Gewerbeschule z. Hagen 1860; Wagn. Jahresber. 1865, 23.

hitze des Kupfers wenigstens erfolgt die Reduction der Thonerde nicht.

Hr. Evrard [1]) sucht Aluminiumbronze auf indirectem Wege dadurch darzustellen, dass er auf geschmolzenes aluminiumhaltiges Gusseisen, das nach einer von Hrn. Benzon angegebenen Methode zu erhalten ist (s. S. 614), Kupfer einwirken lässt und die Metalle tüchtig durcheinander rührt. Er giebt an, das Kupfer entziehe dem Gusseisen alles Aluminium und bilde damit eine Bronze, welche, schwerer als das Gusseisen, sich am Boden des Tiegels ansammele.

Durch Zusammenschmelzen von 90 Thln. Kupfer und 10 Thln. Aluminium entsteht eine Bronze, die zunächst sehr spröde ist. Bei öfterem Umschmelzen nimmt aber die Festigkeit und Zähigkeit zu; den richtigen Grad derselben bestimmt man durch Ausschmieden einer Probe nach jedem Umschmelzen. Eine zwei- bis dreimalige Wiederholung des Schmelzens genügt in der Regel. Wahrscheinlich sinkt dabei der Aluminiumgehalt etwas unter den ursprünglichen Betrag von 10 p. C.

Hr. P. Morin [2]) betrachtet die Aluminiumbronze als eine chemische Verbindung der beiden constituirenden Metalle, wozu ihn folgende Umstände veranlassen. Die stöchiometrische Berechnung giebt einen Al-Gehalt von etwas weniger als 10 p. C. Sobald in der Legirung mit 10 p. C. Aluminium der Ueberschuss an letzterem ausgeschieden ist, wird dieselbe durch öfteres Umschmelzen in ihren Eigenschaften nicht mehr verändert. Ferner erhält man mit 5, $7^1/_2$ und 10 p. C. Aluminium ganz homogene Legirungen; bei Zusatz von 6, 7 oder 8 p. C. Aluminium erhält man dagegen Metallgemische, in denen leicht eine Quantität unverbundenes Aluminium zu unterscheiden ist. Wenn man in das geschmolzene Kupfer einen Aluminiumstab eintaucht, so findet eine so starke Abkühlung des Kupfers statt, dass dasselbe fast erstarrt. Rührt man dann den kleinen flüssig gebliebenen Theil auf, so erhitzt sich derselbe in dem Maasse, als die Verbindung vor sich geht und verbreitet seine Wärme weiter, bis endlich die ganze Masse weissglühend wird und viel heisser erscheint, als das Kupfer vor der Legirung war. Es findet also eine chemische Vereinigung statt. Bearbeitet man endlich ein Stück Aluminiumbronze bei einer dem Schmelzpunkt nahe liegenden Temperatur mit dem Hammer, so zertheilt sich das Stück in Bruchstücke, welche Krystallisation zeigen. Die Zusammensetzung der Krystalle ist dieselbe, wie die des ganzen Stücks. Es hat also keine Ausscheidung stattgehabt, wie dies bei vielen Legirungen der Fall ist, in welchen in der Nähe des Schmelzpunktes die constituirenden Metalle sich trennen, weil sie ihre verschiedene Schmelzbarkeit beibehalten haben.

---

[1]) Evrard, Bull. Soc. chim. 1867, 136; Wagn. Jahresber. 1867, 9.
[2]) Morin, Génie industriel 1864, 167; Wagn. Jahresber. 1864, 29.

Die Aluminiumbronzen mit 5 bis 10 p. C. Aluminium besitzen eine sehr goldähnliche Farbe. Die Legirung mit 10 p. C. Aluminium hat die Farbe des grünen, mit Silber legirten Goldes. Sie lassen sich schön poliren, liefern Güsse von grosser Vollkommenheit und sind auch sehr geschmeidig und schmiedbar. Man verdankt namentlich Hrn. Strange[1]) eingehende Mittheilungen über die Eigenschaften der 10procentigen Aluminiumbronze. Nach Versuchen, welche Hr. Anderson in der Kanonengiesserei zu Woolwich angestellt hat, beträgt der Widerstandsmodulus gegen das Zerreissen für Aluminiumbronze 5329 Kg pro Quadratcentimeter (Durchschnittszahl). Eine mittlere Qualität Gussstahl zerreisst bei einer Belastung von 5825 Kg pro Quadratcentimeter (Krupp'scher Gussstahl bei 5243 Kg), Kanonenbronze bei 2552 Kg Belastung. In Bezug auf Widerstand gegen das Zusammendrücken fand Hr. Anderson, dass die Compression erst unter einer Belastung von 1484 Kg pro Quadratcentimeter bemerkbar wurde, und dass diese Belastung eine bleibende Compression von 0·127 mm hervorgerufen hatte. Unter einer Belastung von 9642 Kg pro Quadratcentimeter wurde die Probe stark deformirt. Durchmesser und Höhe der Probe betrugen 15 mm. Die Legirung ist bei Temperaturen von der dunkelsten Rothglühhitze bis nahe zum Schmelzpunkt vollständig schmiedbar. Es ist dies ein wesentlicher Unterschied vom Messing.

Die Herren Strange und Simms untersuchten ferner die Aluminiumbronze auf ihre Steifigkeit oder Biegungsfestigkeit innerhalb der Elasticitätsgrenzen. Die gefundenen Einbiegungen verhielten sich für

	Messing		Kanonenbronze		Aluminiumbronze
wie	2·22	:	0·15	:	0·05

Die Steifigkeit der Aluminiumbronze ist hiernach drei mal so gross als die der Kanonenbronze und 44 mal so gross als die des Messings.

Sie geben weiter an, dass die Temperaturveränderungen bei der Aluminiumbronze ein wenig kleiner als bei der Kanonenbronze und viel kleiner als bei dem Messing sind.

Die Gussstücke sind sehr scharf und lassen sich leichter bearbeiten als Stahl. Die Bronze lässt sich sehr gut graviren, leicht zu Blech auswalzen und setzt den Atmosphärilien grösseren Widerstand entgegen, als Bronze, Messing, Silber, Gusseisen und Stahl.

Nach Hrn. Bell in Newcastle betragen die Volumgewichte für Bronzen mit einem Aluminiumgehalt von

3 p. C.	4 p. C.	5 p. C.	10 p. C.
8·691	8·621	8·369	7·689.

Diese vorzüglichen Eigenschaften gestatten eine Menge verschiedener Anwendungen der Aluminiumbronze. Bei der Construction von

[1]) Strange, Génie industriel, 1. Nov. 1863, 291; Chem. News, Mai 1863, 220; Wagn. Jahresber. 1864, 24.

physikalischen, geodätischen, astronomischen Instrumenten ist sie allen anderen Metallen bei Weitem vorzuziehen. Zu Bijouteriewaaren, zu Kunst- und Luxusgegenständen wird sie in reichem Maasse angewendet. Mancherlei Hausgeräth wird daraus verfertigt, auch eignet sie sich zu Zapfen und Achsenlagern.

Auch Flinten- und Pistolenläufe, sowie gezogene Kanonen sind daraus angefertigt und haben sich ausgezeichnet bewährt. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass ein Hauptgrund für das lebhafte Interesse, welches Napoléon III. für die Industrie des Aluminiums gezeigt hat, in der Hoffnung, dasselbe zu artilleristischen Zwecken zu verwenden, gelegen hat. Einer allgemeinen Anwendung der Geschütze aus Aluminiumbronze steht zur Zeit noch der hohe Preis im Wege. Hr. Morin liefert die Bronzen zu folgenden Preisen:

mit	10	p. C.	Aluminium	das	Kg	zu	15	Frcs.
„	$7^1/_2$	„	„	„	„	„	12·5	„
„	5	„	„	„	„	„	10	„

Dieser Preis ist allerdings vier bis fünf mal so hoch als der der Zinnbronze. Bei Gegenständen indess, bei welchen der Preis des Rohmaterials von geringem Einfluss im Vergleich zum Werthe der Bearbeitung ist, wie bei physikalischen Instrumenten und dergleichen, ist die Verwendung der Aluminiumbronze stets vorzuziehen.

In England benutzt man Kessel von Aluminiumbronze zur Bereitung von Conserven und von Gefrorenem aus sauren Früchten. Morin & Co.[1]) bereiten Weberschützen aus der Bronze, die sich natürlich nicht wie die aus Stahl oxydiren. Hr. Cambrieu[2]) empfiehlt sie als Letternmetall. Daraus gefertigte Lettern sollen funfzig mal so oft abgedruckt werden können, als solche aus antimonhaltigem Blei. Hr. Hulot[3]) verwendet sie als Unterlage für Lochmaschinen, mittelst welcher die Löcher in die gummirten Briefmarkenblätter geschlagen werden. Hr. Lange[4]) in Glashütte (Sachsen) stellt Uhrfedern aus Aluminiumlegirungen her, die aus 5 Thln. Aluminium und 90 Thln. Kupfer, oder aus 100 Thln. Aluminium und 5 Thln. Silber bestehen. Die Vorzüge, die dieselben vor Stahlfedern besitzen, bestehen darin, dass sie nicht rosten, nicht magnetisch und nicht so spröde, dagegen sehr hart und elastisch sind.

Zum Löthen der Aluminiumbronze ist das gewöhnliche Zinnloth nicht tauglich. Hr. Hulot[5]) verwendet eine Legirung des gewöhnlichen Weichlothes (bleihaltiges Zinn) mit 50, 25 oder 12·5 p. C. Zinkamalgam. In anderer Weise verfährt Hr. Chalet[6]). Derselbe stellt eine Plattirung aus 10 Thln. Aluminiumbronze und 1 Thl. Kupfer her. Das Ganze

---

[1]) Morin, Génie industr. 1864, 167; Dingl. pol. J. CLXXII, 72. [2]) Cambrieu, Wagn. Jahresber. 1865, 22. [3]) Hulot, Compt. rend. LXIV. 1097. [4]) Lange, Deutsche Industrieztg. 1873, 438. [5]) Vergl. H. Deville, Monit. scientif. 1867, 532. [6]) Chalet, Génie industr. Oct. 1868, 219.

wird heiss gepresst und zu Platten ausgewalzt, deren Vorderfläche die goldähnliche Aluminiumbronze bildet, während das Kupfer auf der Hinterfläche zur Aufnahme des Weichloths dient. Die Plattirung lässt sich auch durch galvanischen Kupferniederschlag auf der Rückfläche der Bronzeplatte ersetzen.

Ausser mit dem Kupfer legirt sich das Aluminium auch mit den meisten anderen Metallen. Mit Blei verbindet es sich, ebenso wie das Eisen, nicht. Hr. R. Wagner[1]) macht deshalb auf die Möglichkeit einer künftigen Anwendung des Aluminiums zur Entsilberung des Werkbleies aufmerksam.

Eine Legirung von 100 Thln. Aluminium und 5 Thln. Silber lässt sich wie reines Aluminium verarbeiten, ist aber härter als dieses und nimmt eine schöne Politur an. Eine Legirung aus 5 Thln. Aluminium und 100 Thln. Silber ist fast so hart wie das gemünzte Silber und hat vor letzterem den Vortheil, dass es kein giftiges und die Farbe des Silbers veränderndes Metall enthält. Es ist eine solche Legirung zu Münzzwecken, wiewohl vergeblich, empfohlen worden.

Scheidemünzen aus reinem Aluminium, das sich vortrefflich prägen lässt, würden wegen ihrer Leichtigkeit Verwechselungen und Betrug unmöglich machen. Aber abgesehen davon, dass der Preis des Aluminiums bei vermehrter Darstellung wohl noch erheblichen Schwankungen unterworfen sein würde, mag noch ein Hauptgrund gegen die Annahme von Aluminiummünzen der sein, dass das Publicum den Begriff der Schwere von dem Begriff eines werthvollen Metalls im Allgemeinen nicht zu trennen vermag.

Aluminium, mit 4 p. C. Silber legirt, verwendet der Mechaniker Hr. Sartorius in Göttingen zur Herstellung von Wagebalken für analytische Wagen, die wegen ihrer Leichtigkeit und Unveränderlichkeit von ausgezeichneter Güte sind.

Die Legirung von 99 Gewthln. Gold und 1 Gewthl. Aluminium ist sehr hart, aber doch dehnbar; ihre Farbe ist der des grünen Goldes ähnlich. 90 Gewthle. Gold und 10 Gewthle. Aluminium geben eine weisse, spröde Legirung.

Von den Verbindungen des Aluminiums mit Zinn ist die mit 7 p. C. Zinn hervorzuheben, welche sich gut verarbeiten und poliren lässt; versucht man sie zu giessen, so trennt sich ein Theil des Zinns vom Aluminium.

Eine Legirung mit 3 p. C. Zink ist nach Debray härter als reines Aluminium, aber gleichwohl sehr dehnbar und glänzend.

Ein Tausendstel Wismuth macht nach Tissier das Aluminium glasspröde.

Mit Quecksilber legirt sich das Aluminium ohne Weiteres nicht,

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1865, 24.

sondern nach Tissier nur dann, wenn es mit ätzenden Alkalien befeuchtet ist. Das Amalgam ist sehr brüchig; das Aluminium darin oxydirt sich leicht an der Luft, zersetzt das Wasser, verhält sich überhaupt wie ein Metall der alkalischen Erden.

Die Herren Jehn und Hinze [1]) haben gefunden, dass, als Aluminium auf mit Quecksilber imprägnirtem Leder gerieben wurde, es sich zu Thonerde oxydirte. Vielleicht war auch hierbei zunächst ein Aluminiumamalgam entstanden.

Mit Eisen liefert das Aluminium ausserordentlich harte Legirungen. Eine Verbindung von 24·5 Gewthln. Aluminium und 75·5 Gewthln. Eisen ist silberweiss und rostet nicht an der Luft. Beim Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure wird das Eisen aufgelöst und das Aluminium bleibt zurück. Hr. Benzon [2]) hat sich eine Methode patentiren lassen, nach welcher eine Aluminium-Eisen-Legirung durch Glühen eines Gemisches von Thonerde, Kohle und Eisen oder Eisenoxyd soll erhalten werden können. Ein geringer Zusatz (8 pro Mille) von Aluminium zum Stahl soll diesem alle Eigenschaften des besten *Bombay wootz* ertheilen.

Sonstige noch dargestellte Aluminiumlegirungen haben ein ausschliesslich wissenschaftliches Interesse.

Die Aluminiumverbindungen, welche in grosser Menge technische Anwendungen finden, sind: Verschiedene Thonerdesilicate, Ultramarin, Alaun, Thonerdesulfat, Thonerdeacetat, Natriumaluminat. Es sind dies Producte der chemischen Grossindustrie; wir sehen hier von einigen anderen Aluminiumverbindungen, die, wie das Aluminiumhyposulfit und -hypochlorit in verhältnissmässig geringer Menge erzeugt und verwendet werden, für den Augenblick ab. Von den eben erwähnten Körpern bilden die Thonerdesilicate die Grundlage der Ziegelfabrikation und der Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaaren, der Fayence und des Porcellans (vergl. d. Art); auch das Ultramarin findet seine besondere Beschreibung. Wir wenden uns an dieser Stelle zunächst zur Technologie der oben erwähnten übrigen vier Aluminiumverbindungen.

Die Materialien, deren sich die Industrie zur Darstellung derselben bedient, sind in der Natur massenhaft und weit verbreitet. Man kann sie nach dem Vorgange R. Wagner's in vier Gruppen eintheilen.

1. Die erste Gruppe umfasst diejenigen, welche Aluminium, Kalium und Schwefelsäure enthalten. Dies sind die zur Alaunbildung

---

[1]) Jehn und Hinze, Deutsch. chem. Ges.-Ber. 1874, 1498. [2]) Benzon, Rep. of patent-invent., Aug. 1859, 130; Dingl. pol. J. CLIII, 356; Vergl. ferner Rogers, Monit. industr. 1859, Nro. 2729; Wagn. Jahresber. 1859, 10.

erforderlichen Bestandtheile. Hierher gehören natürliche Alaune, Alaunstein, manche Alaunschiefer.

2. In die zweite Gruppe gehören solche Materialien, welche nur die zur Bildung von Aluminiumsulfat nöthigen Elemente enthalten (Aluminiumsilicat und Schwefelkies), in welchen ein Alkalisalz dagegen fehlt. Dahin gehören die meisten Alaunschiefer, die Alaunerden und Alaunerze aus der Braunkohlenformation.

3. Solche, welche Aluminium resp. Thonerde enthalten, aber weder Schwefelsäure noch Kalisalze. In diese Abtheilung gehören die Thone, der Kryolith, der Bauxit und Aluminiumphosphate, woran sich noch ein Kunstproduct anschliesst, die Hohofenschlacken.

4. In die vierte Gruppe sind alle diejenigen Körper zu rechnen, welche, wie der Feldspath, Aluminium und Kalium, aber nicht Schwefelsäure enthalten.

I. Gruppe. Der natürlich vorkommende Kalialaun ist in reinem Zustande noch nicht gefunden worden; er findet sich gewöhnlich dem Haarsalz ($Al_2\ 3\ SO_4 + 18\ H_2O$) beigemengt, geht auch oft in Manganalaun und Eisenoxydulalaun über. Er kommt nur in vulcanischen Gegenden vor, wo er als ein Product der Einwirkung von schwefliger Säure auf Trachytgesteine und Laven, welche Thonerde und Kali enthalten, entstanden ist. Nur in Neapel und Sicilien wird in einigermaassen erheblicher Menge daraus Alaun gewonnen. Auch in der Nähe von Saarbrücken in Brandfeldern der Steinkohlenlager, wo er einen ähnlichen Ursprung wie bei den Vulcanen hat, wird er gefunden. Ein solcher Kalialaun von Puzzuoli enthält nach einer Analyse von Dufrenoy [1]):

Schwefelsäure	45·67	p. C.
Thonerde	3·27	„
Eisenoxydul	28·69	„
Kali	5·47	„
Wasser	15.77	„

Wichtiger als der natürlich vorkommende Alaun ist für die Gewinnung von Alaun u. s. w. der Alaunstein oder Alunit, welcher der Hauptbestandtheil des Alaunfels ist. Diese Gebirgsart bildet sich durch die Einwirkung vulcanischer, schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff und Wasserdampf auf Trachyt, ein feldspathreiches Product älterer vulcanischer Thätigkeit. Der Alaunfels besteht im Wesentlichen aus einem dichten, oft krystallinisch-körnigen Gemenge von Alaunstein und Quarz; es kommen meistens darin noch Einmen-

1) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie 1860, 285.

gungen vor von Schwefeleisen, Eisenoxyd, Manganoxyden etc., welche ihm gelbliche, bräunliche, röthliche Farben verleihen. So enthält der Alaunfels von Tolfa nach einer Analyse von Klaproth: 56·5 p. C. Kieselsäure, 16·5 p. C. Schwefelsäure, 19·9 p. C. Thonerde, 4 p. C. Kali, 3 p. C. Wasser. Hauptvorkommen des Alaunfels sind: Tolfa bei Civita vecchia, Montioni im Herzogthum Piombino; Muzsaly, Munkàcz, Tokay, Beregszasz in Ungarn; die Inseln Milo, Argentina und Nipoligo im griechischen Archipel, der Mont d'Or in der Auvergne, Samsin in Kleinasien.

Ein Bild der Zusammensetzung des Alunits geben folgende Analysen. Nr. 1 u. 2 rühren von Hrn. A. Mitscherlich[2]) her; Nr. 3 von Hrn. Gautier-Lacroze[3]).

	1. Tolfa	2. Muzsai	3. Mont d'Or
Thonerde	36·83	39·15	23·53
Kali	8·99	10·67	5·69
Natron	1·84	—	—
Baryt und Kalk	0·99	0.68	Fe_2O_3 1·93
Schwefelsäure	38·63	36·93	25·55
Wasser	12·22	12·57	10·00
Kieselsäure	—	12·57	24·66
Schwefel	—	—	7·33

Nach Untersuchungen von Mitscherlich, Rammelsberg, Cordier und Anderen ist der Alaunstein eine in Wasser unlösliche Verbindung von gewöhnlichem Alaun mit Thonerdehydrat von der Formel $K_2SO_4, Al_2 3 SO_4 + 2 Al_2(OH)_6$. Der römische und ungarische Alaunstein, welche übrigens dieselbe Form haben, sollen sich dadurch unterscheiden, dass der erstere 9, der letztere 6 Aeq. Wasser enthält.

II. Gruppe. Der Alaunschiefer ist ein hauptsächlich im Silur und Devon vorkommendes festes Gestein. Er ist ein von feinzertheiltem Schwefelkies durchdrungener, von Bitumen und Kohle grauschwarz gefärbter, matter oder hell metallischglänzender Thonschiefer, welcher Ueberreste organischer Körper enthält, sowie ein wenig Calcium- und Magnesiumcarbonat. Bisweilen enthält er Feldspath fein eingemengt, ist also kalihaltig und würde in diesem Fall der vorigen Gruppe zuzurechnen sein. Der Kaligehalt ist dann aber in der Regel so gering, dass er nicht hinreicht, um alles bei der Behandlung mit Schwefelsäure gebildete Aluminiumsulfat in Alaun zu verwandeln.

Nach Forchhammer's Ansicht ist der Alaunschiefer aus der Verwesung von Fucusarten entstanden, wobei das in diesen enthaltene

[1]) A. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. LXXXIII, 455. [3]) Gautier-Lacroze, Compt. rend. LVII, 362.

Kaliumsulfat zu Schwefelkalium reducirt worden ist, welches seinerseits die im Meerwasser enthaltenen Eisensalze als Eisenkies gefällt hat. Dieses hat sich mit dem Thon und den kohlereichen, organischen Resten innig gemischt. In schwedischen Alaunschiefern hat man Jod gefunden.

Der Alaunschiefer bildet an manchen Orten Lager von bedeutendem Umfang, so besonders in Schweden, bei Lautenthal am Harz, in Thüringen bei Gräfenthal, bei Saalfeld, am Niederrhein, im Fichtelgebirge, in Schlesien, in England bei Whitby, in Schottland bei Hurlet und Campsie in der Nähe von Glasgow, am Ural, in Maryland, Nordamerika u. s. w.

Die Alaunerde ist ähnlich zusammengesetzt wie der Alaunschiefer, nur kieselsäureärmer, von erdiger Beschaffenheit, weich, leicht zerreiblich und in Folge ihres Reichthums an kohlenstoffhaltiger Materie von dunkelbrauner Farbe. Sie kommt gewöhnlich mit Braunkohle zugleich vor und überlagert dieselbe entweder, oder liegt zwischen den Braunkohlenflötzen in oft sehr mächtigen Lagern.

Ihr Hauptbestandtheil ist eine mehr oder weniger thonige Braunkohle oder ein bituminöser Thon, der oft mit Sand und Glimmerblättchen gemengt ist. Nach den Untersuchungen des Hrn. H. Müller [1]) enthält diese thonige Masse Eisen als Schwefelkies und huminsaures Eisen, ferner eine nicht unbeträchtliche Menge freien, durch Schwefelkohlenstoff ausziehbaren, Schwefels. Diese Körper sind in so feiner Vertheilung eingemengt, dass dieselben weder durch das Mikroskop zu erkennen, noch durch Pulvern und Schlämmen abzuscheiden sind.

Die Alaunerde findet sich an manchen Orten der norddeutschen Tiefebene, so bei Freienwalde an der Oder und an anderen Orten der Mark, ferner bei Muskau in der Oberlausitz. Im Muldethal liefert ein Lager seit drei Jahrhunderten dem Alaunwerk Schwemsal bei Düben seinen Bedarf. Ein anderer bekannter deutscher Fundort ist Bornstädt bei Eisleben. Die Analyse eines Alaunerzes von letzterem Orte gab Hrn. Müller:

Organische Substanzen und Wasser	34·628
Kieselsäure	33·342
Schwefelsäure (in Gyps)	0·270
Schwefel	2·652
Eisenoxydul	2·529
Thonerde	18·733
Kalk	1·159
Magnesia	1·081
Kali und Natron	1·969
Schwefelkies (FeS_2)	2·746

[1]) H. Müller, Journ. f. prakt. Chem. LXI, 257.

III. Gruppe. Die Materialien, welchen zum Zweck der Gewinnung von Alaun sowohl Schwefelsäure als auch Alkalisalz hinzugefügt werden muss, sind wie die der vorigen Gruppe angehörigen Körper von grösster Bedeutung für die Fabrikation des Alauns, überhaupt der Aluminiumverbindungen. Es gehören dahin der Thon, der Kryolith, der Bauxit und die Hohofenschlacken.

Mit dem Namen Thon bezeichnet man bekanntlich eine Anzahl erdiger Substanzen, welche mit Wasser eine plastische Masse bilden und insofern das Material zur Darstellung der Ziegel, der Töpfer- und Porcellanwaaren sind.

Der Thon ist im Wesentlichen ein wasserhaltiges Thonerdesilicat. Häufig sind darin 1 Mol. Kieselsäure mit 1 Mol. Thonerde und 2 Mol. Wasser verbunden, wozu noch 1 bis 15 p. C. mechanisch beigemengter Kieselsäure kommen. Nach Brogniart und Malaguti kommt jedoch dem Thon die Formel $2\,Al_2O_3 . 3\,SiO_2 . 4\,H_2O$ zu. Ein geringerer oder grösserer Theil der Thonerde ist in der Regel durch Eisenoxyd ersetzt. Von anderen unwesentlichen Bestandtheilen sei abgesehen.

Der Thon ist kein primäres Gebilde, sondern das Zersetzungsproduct verschiedener Mineralien, welche Thonerdesilicate enthalten, namentlich der Feldspathe, auch des Glimmers u. s. w. Durch Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur und starkem Druck zerfällt der Feldspath in Thon, Kaliumsilicat und Kieselsäure. In der Natur verläuft der Verwitterungsprocess des Feldspaths ähnlich; nur wirkt dabei weder hohe Temperatur noch Druck. Dafür tritt ein anderer Factor ins Spiel: die Kohlensäure der Luft macht ihre chemische Kraft geltend. Man kann sich den Zersetzungsprocess des Feldspaths durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{2\,Al_2O_3,\,2\,K_2O,\,12\,SiO_2}_{\text{Feldspath}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlensäure}}$$

$$= \underbrace{2\,Al_2O_3,\,3\,SiO_2,\,4\,H_2O}_{\text{Thonsubstanz}} + \underbrace{2\,K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{9\,SiO_2}_{\text{Kieselsäure}}$$

Auf diese Weise entstandener Thon findet sich nur selten am Orte seiner Entstehung. Solcher Thon von primärer Lagerstätte ist der Kaolin oder Porcellanthon. In der Regel ist aber der Thon von den Wasserfluthen weggeschwemmt und an anderen Orten bei ruhigem Stehen des Wassers wieder abgelagert. So sind die sehr verbreiteten Thonlager von secundärer Lagerstätte entstanden, deren Masse man Thon schlechthin oder plastischen Thon nennt. Bei dieser Wanderung kann der Thon nun eine Menge der verschiedenartigsten Substanzen aufgenommen haben. Diese Beimengungen, Quarzkörner, Feldspathbruchstücke, Glimmerblättchen, Schwefelkies, Bitumen, die Carbonate von Kalk und Magnesia, Alkalien, Eisenoxyd, geben den ver-

schiedenen Thonvarietäten durch ihre An- oder Abwesenheit resp. ihre Menge einen sehr verschiedenen technischen Werth.

Ein in der Alaunfabrik des Hrn. Fikentscher zu Zwickau verarbeiteter Thon, welcher ein mächtiges Lager in der Nähe von dort in der Haardt bildet, enthält in 100 Thln.:

Thonerde	27·0
Kieselsäure	66·0
Eisenoxyd	3·0
Kali	2·0
Kalk und Magnesia	0·8
Wasser	1·2

Von grösster Wichtigkeit für die Technik der Aluminiumverbindungen ist das grönländische Mineral Kryolith, $Al_2Fl_6, 6\,NaFl$. Dem Herausgeber dieses Berichtes ist von dem Herrn Alfred Benzon in Kopenhagen eine ausführliche Abhandlung über den Kryolith und die darauf gegründete Industrie zugegangen. Bei dem grossen Interesse, welches der Kryolith für den Alaun- und Sodafabrikanten, den Chemiker, den Mineralogen, Geologen, selbst den Geographen darbietet, wird die möglichst vollständige Wiedergabe der Benzon'schen Arbeit gewiss willkommen sein, auf welche wir deshalb an dieser Stelle verweisen (S. 653).

Wir wenden uns hier von dem Mineral des nördlichen Landes zu einem uns näher gelegenen Gliede dieser Gruppe, zu dem Bauxit, einem Mineral, dessen technische Verwerthung noch jüngeren Datums ist, als die des Kryoliths.

Der Bauxit ist wohl ein eigenthümliches Mineral, dessen chemische Zusammensetzung indessen sehr variirt. Er ist ein Bindeglied zwischen Diaspor und Brauneisenstein. Bei wachsendem Eisenoxydgehalt geht seine Farbe aus Weiss in Braun über. In Frankreich wurde er zuerst bei Baux gefunden. In den Departements Var und Bouches du Rhône erstrecken sich die zahlreichen Lager in einer Länge von 150 Km von der Umgegend von Tarascon bis nach Antibes. Einige Lager haben eine Mächtigkeit von mehreren Dutzend Metern [1]). Nach Hrn. Daubrée [2]) finden sich Lager in den Departements de l'Herault und de l'Arriège. Von grosser Wichtigkeit war die Auffindung von Lagern in Krain, an der Wocheiner Sava durch Hrn. Fleckner [3]), sowie bei Feistritz in Oberkrain. Nach diesem Vorkommen wird das Mineral auch Wochei-

---

[1]) Stevart, Revue universelle des mines 1863, XIV, 387; Dingl. pol. J. CLXXI, 232; Wagner's Jahresber. 1864, 21. [2]) Daubrée, Verhandlungen der k. k. geolog. Reichsanstalt 1870, 165. [3]) Fleckner, Deutsche geolog. Ges. XVIII, 181.

nit genannt. Ausserdem ist dasselbe bei Belfast und Antrim in Irland, in Calabrien, am Senegal u. a. gefunden worden. Während der Bauxit in Frankreich und Irland conglomeratartig und oolithisch vorkommt, zeigt er in Krain eine dichte erdige Structur. Ein Bild der Zusammensetzung, namentlich des wechselnden Verhältnisses, in welchem der Eisenoxydgehalt und Thonerdegehalt zu einander stehen, mögen folgende Analysen geben.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Thonerde	60	75	63·16	72·87	44·4	54·1	64·6
Eisenoxyd	25	12	23·55	13·49	30·3	10·4	2·0
Kieselsäure . . .	3	1	4·15	4·25	15·0	12·0	7·5
Kali und Natron .	—	—	0·79	0·78	—	—	—
Wasser	12	12	8·34	8·50	9·7	21·9	24·7

a. und b. Bauxit von Baux; Durchschnittszahlen. H. Ste.-Claire Deville [1]). — c. Dunkler, d. heller Wocheinit, analysirt von Ed. Drechsler [2]). — e. Rothbrauner, f. gelber, g. weisser Bauxit von Feistritz, analysirt von G. Schnitzer [3]).

In der Regel enthalten die Bauxite noch Spuren von Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie von Titansäure und Vanadinsäure.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass unter den Braun-, Gelb- und Raseneisensteinen noch manche so thonerdereiche Varietäten gefunden werden, dass sie als Bauxit angesehen werden können.

Als ein neuerdings nicht selten zur Darstellung von Alaun und anderen Thonerdeverbindungen verarbeitetes Material, welches in diese Gruppe gehört, ist noch ein industrielles Nebenproduct hervorzuheben, die Hohofenschlacken. Sie dürfen, um den Betrieb lohnend zu machen, nicht unter 20 p. C. Thonerde erhalten. Hieran schliessen sich ferner noch die Phosphate, welche bei dem Jacobi'schen Verfahren des Entphosphorens der Eisenerze erhalten werden. Die Art und Weise der Verarbeitung dieser beiden Stoffe wird weiter unten beschrieben werden.

IV. Gruppe. Zu den Materialien, welche Aluminium und Kalium in einer zur Alaungewinnung geeigneten Menge enthalten, denen also nur die Schwefelsäure fehlt, gehört vor Allem der Feldspath, und zwar diejenige Varietät, die unter dem Namen Orthoklas ($K_2Si_3O_7$ + $Al_2Si_3O_9$) bekannt ist. Trotz der allgemeinen Verbreitung dieser und ähnlicher Gesteine ist gegenwärtig ihre Benutzung sowohl für die Darstellung von Thonerde- als auch von Kaliverbindungen von geringer

[1]) Ste.-Claire Deville, Ann. ch. phys. LXI, 309. [2]) Drechsler, Dingl. pol. J. CCIII, 479; Wagn. Jahresb. 1872, 319. [3]) Schnitzer, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 329; Wagn. Jahresb. 1867, 267.

Bedeutung, da einerseits für die Gewinnung von Alaun u. s. w. leichter verarbeitbare Mineralien in ausreichender Menge zu haben sind, andererseits für die Kaliindustrie ausser anderen reichlich fliessenden Quellen das Stassfurter Salzlager ein für lange Zeit unerschöpfliches Rohmaterial liefert.

Darstellung der Thonerdeverbindungen, besonders des Alauns.

Von den hier zu betrachtenden Thonerdeverbindungen gebührt in Bezug auf technische Wichtigkeit dem Alaun der erste Rang. Alaun ist ein Sammelwort, welches eine ganze Classe isomorpher löslicher Doppelsalze, die alle in regelmässigen Octaëdern und mit 24 Mol. Wasser krystallisiren, in sich begreift. Mit Alaun schlechthin pflegt man den Kalialaun zu bezeichnen, dessen Zusammensetzung durch die Formel $K_2SO_4, Al_2 3 SO_4 + 24 H_2O$ ausgedrückt wird. In dem so constituirten Körper können die einzelnen Bestandtheile durch isomorphe Substanzen vertreten werden; so das Kalium durch Natrium, Ammonium, Thallium, Eisen (Ferrosum) etc.; das Aluminium durch Eisen (Ferricum), Mangan, Chrom; die Schwefelsäure durch Selen-, Chrom- und Mangansäure. Technisch wichtige Alaunsorten sind nur der eben erwähnte Kalialaun und der Ammoniakalaun, $(NH_4)_2SO_4, Al_2 3 SO_4 + 24 H_2O$; der Natronalaun ist von geringer Bedeutung. In neuerer Zeit treten an Stelle des Alauns oft das Thonerdesulfat und das Natronaluminat.

1. Darstellung aus natürlich vorkommendem Kalialaun (vergl. S. 615). Wegen der Seltenheit dieses Minerals wird aus demselben nur ein sehr geringes Quantum Alaun dargestellt. Zu Solfatara wird die alaunhaltige verwitterte Lava von der Härte des Mergels in bleiernen Kesseln von 0·78 m Tiefe und Weite, welche unter Bedachung in die Erde gegraben sind, mit Wasser ausgelaugt. Als Wärmequell benutzt man die in dieser Gegend auf 40° steigende Temperatur des Bodens. Die klare Lösung wird zur Krystallisation eingedampft und der Alaun durch Umkrystallisiren von einem daran haftenden röthlichen Schlamm befreit. Dieser sogenannte neapolitanische Alaun ist ein wegen seiner fast absoluten Reinheit sehr beliebtes Product.

2. Darstellung aus Alaunfels und Alaunstein. Diese Art der Gewinnung hat nicht so viel Schwierigkeiten zu überwinden, als es bei der Verarbeitung von Alaunschiefer, Alaunerde und alaunhaltigen Erzen der Fall ist, da hier ein verhältnissmässig reines Rohmaterial vorliegt. Die Fabrikation besteht darin, dass der Alaunstein bei nicht zu hoher Temperatur geglüht wird. Den gerösteten Stein

lässt man an der Luft verwittern; diese Masse wird sodann ausgelaugt, die Lauge geklärt, concentrirt und zur Krystallisation gebracht.

Das Rösten geschieht zu Civita vecchia in der einfachen Weise, dass der in Stücke zerschlagene Alaunstein mit Brennmaterial in Haufen geschichtet wird. Diese zündet man an und regulirt den Verbrennungsprocess durch Einstechen von Zuglöchern und Bedecken derselben.

Zu Tolfa wird das Glühen in niedrigen Schachtöfen, welche an Form den Kalköfen ähnlich sind, ausgeführt.

Eine ausführliche Schilderung der Alaunfabrikation aus Alaunstein, wie sie in der Herrschaft Munkács betrieben wird, verdanken wir Hrn. J. Blumenwitz [1]). Hier geschieht das Rösten ebenfalls in kreisrunden, nach oben zu sich verengernden Schachtöfen, welche den Kalköfen ähnlich sind. Die Oefen haben eine Höhe von 6 Fuss vom Rost an gerechnet, einen oberen Durchmesser von 5 Fuss und einen Füllungsraum von circa 95 Cubikfuss und fassen 85 bis 100 Ctr. des rohen Steins. Der innere Mantel derselben besteht aus hartem, feuerfestem Sandstein, der Feuerrost aus schmalen Stücken desselben Materials. Man baut von den zu brennenden Steinen mit den grössten Stücken über den Rost ein kleines Tonnengewölbe; alsdann wird der Ofen vollgefüllt. Damit gehöriger Zug im Ofen vorhanden sei, wendet man ziemlich grosse Steinstücke von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Cubikfuss an.

Ganz ähnlich ist nach Mittheilungen des Hrn. C. M. Kurtz [2]) das Röstverfahren zu Montioni, wo seit den Tagen der Herrschaft Napoleon's I. ein sehr harter und reiner Alunit verarbeitet wird.

Durch das Glühen des Alaunsteins wird eine Art Aufschliessung, eine Veränderung des Festigkeitszustandes, die Zerlegung des Thonerdehydrats in Thonerde und Wasser bezweckt. Dies erfolgt schon bei einer mässigen Temperatur, welche der Rothglühhitze noch sehr fern liegt. Wenn diese erreicht wird, so tritt eine weitere Zerlegung des Thonerdesulfats in Thonerde, Schwefelsäureanhydrid, schweflige Säure und Wasser ein. Ein noch höherer Hitzegrad würde auch die Zersetzung des Kaliumsulfats zur Folge haben. Es muss nun streng darauf geachtet werden, dass die Temperatur im Ofen nicht zu hoch steige; eine Entwickelung der leicht zu bemerkenden schwefligen Säure muss sorgfältig vermieden werden. Sonst wird der Alaunstein „todt gebrannt" und das Wasser übt nachher durchaus keine Einwirkung darauf aus.

Da ziemlich grosse Steine verwendet werden und die Glühtemperatur möglichst niedrig gehalten werden muss, so ist es nicht möglich, mit einmaligem Brennen die ganze Füllung eines Ofens durch und

---

[1]) Blumenwitz, Die Alaunfabrikation der Herrschaft Munkács in Ungarn Wien 1868. Vergl. auch Wagn. Jahresber. 1868, 315. [2]) C. M. Kurtz, Dingl. pol. J. CCX, 358.

durch zu rösten. Es werden deshalb, wenn der Ofen ausgebrannt ist, die Steine einer Sortirung unterworfen. Der gänzlich geröstete Stein ist bedeutend leichter und poröser als vor dem Brennen, so dass eine Unterscheidung von den unvollkommen gebrannten nicht schwierig ist. Letztere werden mit rohen Steinen gemeinschaftlich von Neuem gebrannt. Vollkommen gebrannter Stein differirt um 30 bis 35 p.C. vom Gewichte des rohen. Die Dauer einer Glühung beträgt 6 bis 8 Stunden. Ein Centner rohen Alaunsteins verlangt einen Aufwand von etwa 18 bis 22 Pfd. lufttrockenen eichenen Holzes als Brennmaterial.

Die durch das Rösten theilweise erreichte Aufschliessung wird durch das Verwittern vollendet. Es wird dadurch ein Zustand hervorgerufen, der die Aufnahme aller löslichen Theile vom Wasser vollkommen ermöglicht. Die geglühten Steine werden in 3 bis 4 Fuss hohe Haufen, in warmer Jahreszeit niedriger, in kalter höher aufgeschichtet. In 6 bis 8 Wochen ist der grösste Theil der Steinmasse vollkommen zerfallen. Nicht zersetzte Steine werden ausgelesen. Frühling und Herbst sind die zur Verwitterung günstigsten Jahreszeiten, da dann Wärme und Feuchtigkeit genügend vorhanden sind. Bei trockenem Wetter müssen die Steinhaufen reichlich begossen werden.

Die zerfallene, weiche Masse wird jetzt mit heissem Wasser ausgelaugt. Dies geschieht zu Tolfa, Montioni und Civita vecchia in grossen Siedepfannen, deren Boden aus Kupfer besteht und deren oberer Theil aus Backsteinen gemauert ist, zu Munkács in 18 Zoll tiefen und 3 Klafter langen Gefässen, in welche 3 bis 4 Cubikfuss verwitterte Masse und 4 bis 5 Eimer Wasser kommen. Der Inhalt wird in den Gefässen eine halbe Stunde lang tüchtig durchgerührt, nach welcher Zeit alles Lösliche vom Wasser aufgenommen worden ist. Die unlöslichen Theile, Kieselerde und thonige Rückstände, lässt man sich absetzen; sie können zur Anfertigung feuerfester Ziegel und gewöhnlicher Thonwaaren dienen.

In Montioni werden die 3 m tiefen und 2 m breiten Extractionskessel mit 700 Kg gebrannten Alunits beschickt, der darin mit Wasser auf 70° erwärmt wird.

Die milchig weisse Lauge enthält noch viele thonige Bestandtheile in Suspension. Diese lagern sich in grossen in die Erde gegrabenen Reservoirs ab. Die Ablagerung findet sowohl auf dem Boden, als auch an den Seitenwänden derselben statt. Dieser weisse thonige Schlamm wird, mit Wasser angerührt, gern zum Anstrich der Mauern und des Holzes benutzt; das letztere schützt er vor Fäulniss, zum Theil auch vor Verbrennung.

Die geklärte Lauge (von 10 bis 12° B. Concentration) wird sodann in grossen kupfernen Pfannen von 170 Eimer Inhalt eingedampft, bis die Lauge eine Concentration von 33° B. hat. Auch in diesen Pfannen setzt sich noch ein thoniger, jedoch auch schon alaunhaltiger Nieder-

schlag ab, der von Neuem ausgelaugt wird. Die klare Lauge wird in kleine hölzerne Bottiche von ungefähr 12 Eimer Inhalt und 36 Zoll Höhe zur Krystallisation abgelassen. Zur Erleichterung derselben befindet sich in der Mitte ein senkrechter Stab. Nach 3 bis 4 Tagen ist die Krystallisation beendet. Die Mutterlauge, ungefähr 4 bis 5 Eimer von jedem Bottich, wird in grösseren Reservoirs sich selbst überlassen, wo dann nach längerer Ruhe eine zweite brauchbare Krystallisation anschiesst. Diese besteht hauptsächlich aus cubischem Alaun.

Das Product der ersten Krystallisation hat in der Regel eine schwach rosenrothe, für den römischen Alaun ganz charakteristische Färbung, welche beim Umkrystallisiren als röthlicher Schlamm (*merdacio*) zurückbleibt. Derselbe rührt von etwas mechanisch eingeschlossenem Eisenoxyd her. Das Wiederauflösen der ersten Krystallisation geschieht zu Munkács in flachen gusseisernen Gefässen von 12 Eimer Inhalt. Die Flüssigkeit von 30° B. Concentraction lässt man in hölzernen Bottichen wie das erste Mal krystallisiren. Nach dem Abkühlen wird die obere Krystalldecke abgenommen, die Mutterlauge (von 12 bis 14° B.) wird in das grosse Sammelgefäss gebracht und sodann werden die grösseren, säulenförmigen Krystallisationen entfernt. Um die übrigen Alaunmassen zu gewinnen, wird der ganze Bottich umgestürzt, die Reifen und Dauben des Bottichs werden abgenommen, so dass die Krystallmasse sich als ein hohler Kegel darstellt. Die dem Boden und den Wänden zunächst liegenden Alaunschichten sind dunkel gefärbt, von geringer Festigkeit und werden abgekratzt und wiederum raffinirt. Der zurückbleibende Alaunblock wird in grössere Stücke zerschlagen, welche in einem mässig warmen Raume getrocknet werden.

Zum Versand wird der Alaun in kleine Stücken zerschlagen, wobei natürlich ein Theil in ziemlich feinem, griesförmigem Zustand erhalten wird. Das Publicum in Oesterreich liebt im Allgemeinen möglichst grosse Alaunstücke, während man in Frankreich und England den Alaun in ganz zerkleinerter, fast mehlartiger Form vorzieht, weshalb dort der Alaun oft noch mittelst Mühlen und Walzen zermahlen wird [1].

In Montioni beträgt die Ausbeute nur 14 bis 15 p. C. des angewendeten Alaunsteins. Im Winter 1872/73 wurden dort nur 9600 Kg producirt. Seitdem ist die Fabrik in die Hände einer französischen Gesellschaft gelangt, welche sich eine weit intensivere Ausbeutung des Materials angelegen sein lässt [2]).

Der sogenannte römische Alaun enthält nur Spuren von Eisen und ist im Handel sehr gesucht.

3. Darstellung aus Alaunerzen. Wir zählen dazu den Alaunschiefer und die Alaunerde, welche die zweite der oben aufgestellten

[1]) Blumenwitz a. a. O. [2]) C. M. Kurtz, a. a. O.

Gruppen bilden (vergl. S. 616), die zur Alaunbildung eines Zusatzes von Kalium- (resp. Ammonium-)sulfat bedarf. Zwar enthalten einige schwedische Alaunschiefer eine gewisse Menge von Feldspath, und somit von Kali, fein eingesprengt; in der Regel ist aber dieser Kaligehalt so gering, dass die aus den Erzen gewonnenen Laugen als kalifrei behandelt werden. Die bei weitem grösste Menge des im Handel vorkommenden Alauns wird aus den Alaunerzen fabricirt. Die Methode, nach welcher meistens gearbeitet wird, ist kurz die folgende.

Zunächst lässt man, um die Bildung von Aluminiumsulfat hervorzurufen, die Erze verwittern oder rösten. Je nach der Beschaffenheit der Erze, ihrer grösseren oder geringeren Dichtigkeit, ihrem Gehalt an Schwefelkies, genügt die eine oder die andere Operation. Dichte Schiefer werden meist geröstet; indess geht der Röstung zweckmässig der Verwitterungsprocess voran. Bei dem Verwittern der Erze, welches in wenig hohen, aber umfangreichen Haufen geschieht, geht das feinvertheilte Eisenbisulfid (Strahlkies, Wasserkies) durch Oxydation in Eisensulfat und Schwefelsäure über. Nach Mitscherlich und Otto finden folgende beide Reactionen statt:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4 \text{ und}$$
$$6FeSO_4 + 3O + H_2O = 2Fe_2SO_6 + Fe_2 3SO_4 + H_2SO_4 \text{ [1]}.$$

Die Schwefelsäure wirkt auf die Thonerde und bildet Aluminiumsulfat. Ebenso wirkt das Eisenoxydsalz auf den Thon; es bildet sich basisches Eisensalz und Aluminiumsulfat. Je nach der Beschaffenheit der Erze, den klimatischen Verhältnissen u. s. w. müssen dieselben ein, zwei Jahre und länger verwittern.

Zum Zwecke des Röstens werden die Schiefer in Haufen gebracht und, wenn ihr Bitumengehalt gross genug ist, für sich angebrannt; im anderen Fall werden sie mit Brennmaterial in abwechselnden Lagen geschichtet. Durch die Einwirkung der Hitze allein zerlegt sich der Schwefelkies (FeS_2) in Eisenmonosulfid (FeS) und Schwefel. Letzterer zusammen mit eingemengtem freien Schwefel verbrennt zu schwefliger Säure; das leicht oxydirbare FeS giebt Eisenoxydul und ebenfalls schweflige Säure. Diese wirkt auf den Thon und bildet Aluminiumsulfit und -sulfat; das erstere geht beim Liegenlassen der gerösteten Haufen an der Luft ebenfalls allmälig in schwefelsaure Thonerde über. Natürlich bildet sich auch Eisenvitriol. Dieser zerlegt sich bei eintretender Rothgluth und bildet ein unlösliches, basisches Salz, wobei Schwefelsäure frei wird, die einen neuen Antheil Thon zersetzt. Statt des Röstens in Haufen oder Halden sind dafür besondere Schachtöfen vorgeschlagen worden, die indess bei grösserer Kostspieligkeit keine Vorzüge darbieten. Der Röstprocess nimmt mehrere Wochen in Anspruch. Werden die Erze gleich nach der Röstung weiter verarbeitet,

[1]) Vergl. Otto, Anorganische Chemie II. Bd., vierte Aufl., 677.

so liefern sie etwa $^1/_6$ weniger Aluminiumsulfat, als wenn sie noch ein Jahr lang der Luft ausgesetzt werden.

Es folgt sodann ein methodisches Auslaugen der gerösteten Erze mit Wasser. Wenn die Lauge ein Vol.-Gew. von 1·16 erreicht hat, so lässt man sie in Behälter, in welchen die suspendirten Unreinigkeiten sich absetzen können.

Es ist nun eine wesentliche Verbesserung in der Alaunfabrikation, dass das Langwierige dieses Processes erheblich abgekürzt worden ist. Man verdankt es den unermüdlichen Anstrengungen des Hrn. Spence in Manchester, die schon von 1847 datiren, dass mit verhältnissmässiger Geschwindigkeit eine klare Lösung von Aluminiumsulfat erhalten werden kann und zwar dadurch, dass man statt der während des Verwitterungs- und Röstprocesses erzeugten Schwefelsäure die gewöhnliche Schwefelsäure auf die Erze einwirken lässt. Nach einem Patent von 1869 verfährt Herr Spence [1]) so, dass er die gerösteten Erze zunächst so zerkleinert, dass sie ein Sieb passiren, welches 8 bis 12 Maschen auf dem Längszoll hat. Die Bildung von Staub muss dabei möglichst vermieden werden. Das granulirte Erz wird hierauf in einer Bleipfanne mit Hilfe einer Schlangenröhre, in welcher Dampf von 25 bis 40 Pfd. Druck circulirt, erhitzt, Schwefelsäure von 1·375 Vol.-Gew. hinzugefügt und auf einer Temperatur von 107 bis 113° gehalten.

Es sei gestattet, noch einige Details über diese Fabrikation dem *Report on the recent progress of manufacturing chemistry in Lancashire* zu entnehmen [2]). Hr. Spence wendet den Schiefer an, welcher sich über den Steinkohlenlagern in Südlancashire findet. Derselbe ist durch organische Ueberreste schwarz gefärbt. Er wird in Haufen von 1·2 m bis 1·5 m Höhe langsam bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur geröstet. Durch diese Operation wird die in dem Schiefer enthaltene Thonerde in Schwefelsäure löslich gemacht. Eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden, weil dadurch eine theilweise Verglasung des Thons herbeigeführt und die Thonerde fast ganz unlöslich gemacht werden würde. Die Calcination dauert zehn Tage; man fügt jeden Tag eine gewisse Menge neues Material hinzu. Nach Beendigung der Operation ist die Masse zart und porös und zeigt eine hell ziegelrothe Farbe. Man bringt sie in bedeckte Gefässe, von denen jedes 20 Tonnen enthalten kann, und lässt sie mit Schwefelsäure von 1·35 Vol.-Gew. 36 oder 48 Stunden lang bei einer Temperatur von 110° digeriren. Dabei befindet sich sowohl ein Feuer unter den Gefässen, als auch wird Dampf von einem Kessel, welcher Gaswasser (Ammoniak) enthält, eingeführt. — Es ist hierbei zu bemerken, dass die successive Behandlung des Materials mit Schwefelsäure und Alkali nicht nothwendig ist, son-

---

[1]) Spence, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 506. [2]) Vergl. Le Moniteur scientifique 1873, 430.

dern dass die gleichzeitige Einwirkung von Säure und Alkali sehr gute Resultate liefert, vorausgesetzt, dass die Säure stets im Ueberschuss vorhanden ist.

Eine zweite Neuerung von nicht geringer Wichtigkeit ist die Ersetzung des Kalis durch Ammoniak.

Die ammoniakalischen Gaswasser gelangen also in die Gefässe, wo sie durch die Säure zersetzt werden. Der Ueberschuss von Ammoniak wird durch die entsprechende Menge Kalk in Freiheit gesetzt. Die ammoniakalische Flüssigkeit fliesst nun in Cisternen, wo sie während des Abkühlens ohne Aufhören bewegt wird, damit sich kleine Krystalle bilden. Man lässt abtropfen und krystallisirt den Alaun einmal rasch um. Die so gewonnene Krystallisation enthält keine Spur Eisen, obgleich in der Mutterlauge dieser Körper als Sulfat sich in reichlicher Menge vorfindet.

Hr. Spence führt die Umkrystallisation mit Hilfe von Dampf aus. Man wirft die Krystalle in ein trichterartiges Gefäss, auf dessen Boden sie von einem Dampfstrom getroffen werden, welcher sie schnell in Lösung bringt. Krystalle und Dampf kommen in solchem Verhältniss zusammen, dass alle Krystalle gelöst sind, wenn aller Dampf condensirt ist. In $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden können so vier Tonnen Krystalle gelöst werden. Die Lösung fliesst in ein bleiernes Sammelgefäss, in welchem sie drei Stunden lang bleibt. Es setzt sich hier eine gewisse Menge sowohl in Säuren, als auch in Wasser unlöslicher Materie ab, welche aus einem basischen Aluminiumsulfat zu bestehen scheint. Man lässt alsdann die Flüssigkeit in Cylinder fliessen, deren steinerner Boden etwa 1·8 m im Durchmesser hat und deren Seiten aus beweglichen Dauben von 1·8 m Länge bestehen, die mit Hilfe von Bändern und Schrauben zusammengehalten werden. Nach 5 bis 8 Tagen nimmt man die Bänder und Dauben ab und man findet dann eine cylindrische Masse von krystallisirtem Alaun. Nach einer Ruhe von wiederum acht Tagen bringt man eine Oeffnung etwa 0·20 bis 0·25 m vom Boden an, aus der eine gewisse Menge Flüssigkeit herausfliesst. Die Masse ist in der Regel am Boden 0·45 m, an den Seiten 0·30 m dick und enthält 3 Tonnen Handelsalaun; die ablaufende Flüssigkeit enthält etwa 1 Tonne. Die Alaunblöcke zeigen oft eine rosarothe Färbung, die zu der Meinung Veranlassung geben könnte, sie enthielten unorganische Verunreinigungen. Dem ist indess nicht so; es sind wahrscheinlich Spuren von Anilin, die in dem Gaswasser enthalten waren und diese Färbung hervorgebracht haben. Nach diesem Verfahren wird in England mindestens die Hälfte des dort fabricirten Alauns erhalten.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass Hr. Spence ausschliesslich Ammoniakalaun fabricirt (wöchentl. 300 Tonnen), und wir wollen bei dieser Gelegenheit gleich bemerken, dass auch in anderen Ländern und bei den älteren Verfahrungsweisen das Ammoniak immer mehr dem

Kali substituirt wird; so auch in Deutschland, wo bis vor wenigen Jahren ein hoher Zoll auf den Ammoniaksalzen fremden Ursprungs die Anwendung derselben ziemlich erschwerte. Der Bonner Bergwerks- und Hüttenverein unter Direction des Hrn. Herm. Bleibtreu, der im Jahre 1851 ausschliesslich Kalialaun fabricirte, stellt bei einer jährlichen Production von 1500 Tonnen Alaun jetzt nur 250 bis 300 Tonnen Kalialaun dar. Die Darstellung des Ammoniakalauns ist so allgemein geworden, dass es oft in der That schwer ist, sich für die Bedürfnisse des Laboratoriums Kalialaun zu verschaffen, und sehr oft enthält dieser beträchtliche Mengen Ammoniakalaun. Man sieht aus diesem Verdrängtwerden des Kalialauns durch den Ammoniakalaun recht deutlich, dass es weder das Kaliumsulfat noch das Ammoniumsulfat ist, welche dem Alaun seinen industriellen Werth verleihen. Dies geschieht vielmehr durch das Aluminiumsulfat; das Alkalisulfat dient nur dazu, einen wohl definirten Körper zu erzeugen, der durch seine bedeutende Krystallisationsfähigkeit leicht von Verunreinigungen frei erhalten werden kann, zumal von Eisensalzen, welche für manche Anwendungen, wie für die Färberei, sehr schädlich sein würden.

In Bezug auf die Alaungewinnung aus den Schwefelkies führenden Schiefern und Thonen der Stein- und Braunkohlenformation liegt eine ausführliche Arbeit des Hrn. Seger[1]) vor, mit deren Hilfe wir ein Bild der heutigen Methode der Verarbeitung dieser Materialien zu geben versuchen wollen.

Die Materialien, welche zur Darstellung von Alaun und Eisenvitriol verwendet werden, lassen sich in zwei Gruppen theilen, je nachdem sie nach der Oxydation als Hauptproduct Vitriol oder Alaun geben. Zur ersten Gruppe gehören die compacteren Erze mit geringem Thonerdegehalt, die besonders aus Schwefelkies, Magnetkies und verwandten Mineralien bestehen. Die zweite Gruppe wird von den eigentlichen Alaunerzen der Stein- und Braunkohlenformation gebildet, welche, schiefrig oder erdig, meist mit Kohle oder Bitumen imprägnirt sind und das Schwefeleisen theils in Nieren und Adern, zumeist aber fein eingesprengt enthalten. Die grosse Angriffsfläche, welche der Luft durch die physikalischen Eigenschaften dieser Materialien geboten wird, ermöglicht eine starke Oxydation schon bei niedriger Temperatur. Die compacten Erzmassen oxydiren sich nur schwierig; sie bedürfen einer Abtreibung von Schwefel in gediegener Form oder einer partiellen Röstung, und nur nach mehrjähriger Einwirkung der Luft auf die Abbrände liefern dieselben Massen, aus welchen durch Wasser hauptsächlich Eisenvitriol und nur wenig Aluminiumsulfat auszuziehen ist.

---

[1]) A. H. Seger, Die technische Verwerthung schwefelkiesführender Schiefer und Thone der Stein- und Braunkohlenformation. Kritik des heutigen Standes der Alaun- und Vitriolgewinnung und Mittel zu deren Hebung. Neuwied und Leipzig 1869. Inaug.-Dissert. Im Auszug: Wagner's Jahresber. 1869, 281.

Wenn die Oxydation des Schwefelkieses in der Weise vor sich gehen kann, dass man durch Entzündung der den Erzen beigemengten Kohle oder des Bitumens eine höhere Temperatur unterhalten kann, oder wenn der Kiesgehalt der Erze in fein vertheilter Form ein so hoher ist, dass beim Lagern derselben eine Selbstentzündung eintritt, so wird der Oxydationsprocess erheblich abgekürzt und liefert auch gute Resultate. Während die von nur verwittertem Erz erzielten Laugen meist freie Säure enthalten, ist dies mit den Laugen aus geröstetem Erz nie der Fall; allein es ist der grössere Theil des schwefelsauren Eisenoxyduls in Eisenoxydsalz übergegangen. Bei schneller Röstung können leicht beträchtliche Verluste durch Sublimation von Schwefel und Entweichen von schwefliger Säure eintreten. Wie oben für die eigentlichen Alaunschiefer mitgetheilt wurde (S. 625), so hat auch bei diesen thon- und schwefelkiesreichen Kohlen die Haldenröstung durch Röstung in eigens dazu construirten Oefen nicht verdrängt werden können.

Das Auslaugen der verwitterten Erze bietet nichts Besonderes. Man begnügt sich mit einer Concentration von 18 bis 20° B. für die zum Versieden bestimmte Lauge. Das Alaunwerk Kreuzkirche, dessen Betrieb Hr. Seger geleitet hat, konnte in Folge des grossen Kiesgehaltes seiner Erze sehr salzreiche Röstaschen auslaugen und im Sommer Laugen von 30 bis 32° B., im Winter solche von 20 bis 25° B. versieden. Einige Werke (Schwemsal, Bornstädt) halten es nicht für passend, schwache Laugen durch Aufbringen auf frische Erze anzureichern, sondern ziehen es vor, die Laugen durch Gradirung zu concentriren.

Die erhaltenen Rohlaugen enthalten als Hauptbestandtheile die Sulfate der Thonerde, des Eisenoxyds und Eisenoxyduls. Während das Eisenoxydulsulfat von dem auskrystallisirten Alaun durch Waschen mit Wasser leicht getrennt werden kann, geht das der Thonerde isomorphe Eisenoxyd zum Theil mit in den Bau der Krystalle ein. Da ein Eisengehalt den Alaun zu den meisten Verwendungen untauglich macht, so ist die möglichste Entfernung des Eisenoxyds aus der Rohlauge eine wichtige Aufgabe.

Auf einigen Werken, welche den Eisenvitriol aus den Mutterlaugen nicht gewinnen, sucht man die Oxydation desselben dadurch, dass man die Rohlaugen längere Zeit in Cisternen aufbewahrt, oder über Gradirstühle gehen lässt, möglichst weit zu treiben, weil das dabei entstehende Ferrisulfat beim nachherigen Eindampfen, besonders wenn man die freie Säure durch Zusatz von basischem Alaun abstumpft, sich fast vollständig in Form von „Vitriolschmand“ abscheidet. Die Analyse eines Vitriolschmands von Kreuzkirche ergab Hrn. Seger:

Schwefelsäure	37·5	p. C.
Eisenoxyd und Thonerde	40·0	„
Kali	9·8	„
Gyps	2·3	„
Krystallwasser	11·9	„

Es geht daraus hervor, dass der Lauge und damit der Alaunbildung viel Kali entzogen wird (welches von dem Kaligehalt der Erze, von zugesetztem basischen Alaun und den zum Auslaugen verwendeten schwachen Alaunwassern herrührt). Ausserdem wird eine grosse Menge von Schwefelsäure und Eisen als werthloses und lästiges Nebenproduct entfernt, während sie ohne grosse Kosten als Eisenvitriol gewonnen werden könnten.

Man muss zur Vermeidung des Verlustes von Kali und zur Erzeugung von Ferrosulfat das Eisenoxyd zu Oxydul reduciren. Kocht man eine Auflösung von neutralem Ferrisulfat mit Eisen, so löst sich dasselbe unter Gasentwickelung auf, während sich das Eisenoxyd als dreibasisches Salz ausscheidet. Digerirt man dagegen Eisen bei einer 20⁰ nicht übersteigenden Temperatur mit einem neutralen Eisenoxydsalz, so wird es ohne Wasserstoffentwickelung unter Ferrosulfatbildung aufgenommen.

Nach Hrn. Seger reducirt man deshalb die Rohlaugen mittelst metallischen Eisens. Nach dem Oxydgehalt und nach der herrschenden Temperatur ist die Reduction in längerer oder kürzerer Frist beendigt. Bei 18 bis 20⁰ bedarf sie 6 bis 10 Stunden; bei 8 bis 10⁰ geht sie in 20 bis 24 Stunden vor sich; bei 5 bis 10⁰ sind 2 bis 3 Tage erforderlich. Man operirt so, dass man ein grosses Holzreservoir, welches am Boden eine Zapfenöffnung hat, mit Eisenabfällen bis zum Rand locker anfüllt und sodann die Rohlauge einfüllt. Dieselbe erwärmt sich um einige Grade. Sobald die ursprüngliche gelb- oder kaffeebraune Farbe derselben in blasses Grün übergegangen ist, zapft man sie in ein anderes Reservoir, aus welchem die Concentrationsapparate gespeist werden. Die Lauge bleibt beim Abdampfen klar und scheidet nur einen geringen Niederschlag von Gyps aus.

Der Grad der Concentration, auf welchen man die Laugen zu bringen hat, um das Quantum der nach der Ausfällung des Alauns verbleibenden Mutterlauge möglichst zu verringern, ist abhängig von der Zusammensetzung derselben und der im Krystallisationsraume herrschenden Temperatur. Versiedet man die Rohlauge, sobald das Eisenoxydsulfat grösstentheils ausgeschieden ist, so kann man ohne Gefahr auf 35 bis 40⁰ B. eindampfen. Hat man aber mit sehr vitriolhaltigen Laugen zu thun, oder hat man das Eisenoxydsalz reducirt, so dass die Laugen relativ eisenhaltiger geworden sind, so darf man nicht über 30 bis 32⁰ B. hinausgehen, damit nicht eine starke Verunreinigung des Alauns mit Eisenvitriol statt habe. Die Concentrationsappa-

rate sind entweder grosse Metallkessel oder -Pfannen, aus Blei oder, wenn in der Lauge keine oder nur wenig freie Säure vorhanden ist, besser aus Gusseisen bestehend, von 25 bis 100 Cubikfuss Inhalt, oder sie sind gemauerte Flammöfen, in welchen die Lauge in directe Berührung mit den Feuergasen kommt. Diese Oefen gestatten eine bedeutende Ersparniss an Brennmaterial, und durch ihre Anwendung vermeidet man Gefahren, die beim Gebrauch der bleiernen Pfannen durch leicht mögliches Durchschmelzen, beim Gebrauch von eisernen Pfannen durch Springen in Folge von Kesselsteinbildung oder die lösende Wirkung freier Säure drohen. Auf einem Bonner Alaunwerk hat Hr. Bleibtreu statt der directen Rostfeuerung bei gemauerten Oefen eine Braunkohlengasfeuerung eingerichtet und dabei an Brennmaterialkosten nahe 80 p. C. erspart, sowie auch eine Verunreinigung der Rohlauge durch Russ und Flugasche vermieden. Den Flammöfen ist indess eine geringe Haltbarkeit vorzuwerfen. Sie werden nach jedem 24 bis 48 Stunden währenden Sud entleert und wieder mit kalter oder vorgewärmter Lauge gefüllt. Durch die dabei stattfindenden Temperaturschwankungen, sowie durch das Eindringen von Lauge in das Mauerwerk wird dieses zersprengt und rasch zerstört. Diesem Uebelstande ist nur durch einen continuirlichen Betrieb abzuhelfen. Dabei dürfen natürlich nur solche Laugen verwendet werden, welche beim Erhitzen keine Niederschläge fester unlöslicher Körper absetzen, also solche, bei denen das darin enthaltene Eisenoxyd vorher reducirt worden ist. Ein Ofen kann unter diesen Umständen 4 bis 5 Monate lang ununterbrochen benutzt werden; nach dieser Zeit muss die in die Laugenpfanne gefallene Flugasche ausgeräumt werden. Hr. Seger hat Vorschriften für die Construction solcher Oefen gegeben. Die Pfannen müssen möglichst lang sein, die Lauge muss zur Verhütung der Bildung von Salzhäutchen am Feuerende der Pfanne eintreten, das Zuleitungsrohr dicht unter dem Laugenspiegel münden, der Abfluss der concentrirten Lauge muss am Boden an der dem Feuer entgegengesetzten Seite stattfinden und die Laugenpfanne muss zur Erhaltung eines gleichen Niveaus mit einem kleineren Gefässe communiciren, aus welchem durch ein auf der Niveauhöhe der Lauge angebrachtes Ausflussrohr ein steter Abfluss von Garlauge in gleichem Maasse stattfindet, als am Feuerende Rohlauge einfliesst. Zu Kreuzkirche hat ein solcher Ofen 19 m Länge, 1·412 m Breite und 0·628 m Laugenhöhe bei 1·18 qm grosser Rostfläche; derselbe liefert in 24 Stunden mit 6·6 bis 7·7 Hl Kohle 5·6 bis 6·2 cbm Garlauge von 37 bis 38° B. aus Rohlauge von 27 bis 28° B.

Die Trennung des Alauns vom Eisenvitriol wird je nach der Natur der Rohlauge in verschiedener Weise bewerkstelligt. Ist in derselben das Thonerdesulfat überwiegend, so verarbeitet man dieselbe, während das Eisenoxyd zum grössten Theil beim Eindampfen als „Vitriolschmand"

niederfällt, zunächst auf Alaun. Man concentrirt bis zu 35 bis 40° B. so dass ein den Alaun verunreinigendes Salz (Bittersalz, Eisenvitriol) noch nicht auskrystallisiren kann und fällt alsdann den Alaun durch ein Kalium- (resp. Ammonium) -salz aus. Wenn man zur Fällung Kaliumsulfat benutzt hatte, so kann die Mutterlauge bei hinreichendem Eisengehalt auf Eisenvitriol verarbeitet werden. Bei Anwendung von Chlorkalium ist das Eisen zum grossen Theil an Chlor gebunden.

Sind die Rohlaugen reich an Eisenvitriol hat man das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt, so lässt man nach hinreichend weit getriebener Concentration durch Abkühlung den Eisenvitriol auskrystallisiren und verarbeitet die an Thonerdesulfat reicher gewordene Lauge auf Alaun. Hr. Seger empfiehlt, den Eisenvitriol statt durch Abkühlung der Lösung durch fortgesetztes Verdampfen des Wassers auszuscheiden. Wenn man das verdampfende Wasser durch frische Rohlauge ersetzt, so nimmt nur der Gehalt der Lauge an Thonerdesulfat zu, während aller zugeführte Eisenvitriol sich wegen Mangels an Lösungsmittel unlöslich ausscheiden muss. Bei der Ausführung einer solchen Fällung des Vitriols kann man sich nicht der gewöhnlichen Siedepfannen bedienen, weil der Vitriol sehr zum Festbrennen geneigt ist und dadurch ein Zerspringen oder Durchschmelzen der Siedegefässe veranlassen kann. Man kann auch nicht in Flammöfen verdampfen, weil bei der in hoher Concentration eintretenden Dickflüssigkeit der Lauge die Wärmemittheilung nicht schnell genug nach den unteren Schichten erfolgt. Hr. Seger benutzt Abdampfpfannen mit eingelegten Feuerungsrohren; das Krystallpulver scheidet sich auf dem nicht erhitzten Boden der Pfanne ab, die von den warmen Heizröhren ausgehenden Flüssigkeitsströmungen verhindern ein Auflagern des Vitriols auf denselben. Der auf diese Weise gewonnene Eisenvitriol enthält immer eine gewisse Menge (bis 15 p. C.) Alaun.

Wenn die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Thonerdesulfat möglichst concentrirt ist, so versetzt man dieselbe mit der erforderlichen Menge Kali- oder Ammonsalz. Die Krystallisation geschieht in gemauerten oder hölzernen Gefässen und liefert nach 2 bis 8 Tagen den Alaun in grösseren oder kleineren Krystallen. In den meisten Fabriken bewirkt man jetzt indess die Abscheidung des Alauns in Schüttelkästen und durch häufiges starkes Umrühren. Es wird dadurch der Alaun in Form von Mehl erhalten. In dieser Form ist er von der eisenhaltigen Mutterlauge leicht zu befreien, während die durch langsames Anschiessen entstandenen grösseren Krystalle Mutterlauge in sich einschliessen.

So erhaltener Rohalaun zeigt indess nie den Grad von Reinheit, wie er für die meisten Verwendungen desselben, namentlich für die Zwecke der Färberei, nothwendig ist. Er muss je nach der Grösse seines Eisengehaltes einer ein- oder mehrmaligen Umkrystallisation

unterworfen werden. Zunächst ist er von der stark anhängenden eisenhaltigen Mutterlauge zu befreien. Ist der Alaun durch langsames Erkalten in grösseren Krystallen erhalten (Alaunsalz), so wird er in einem Troge zunächst mit der von der Raffination abfallenden Mutterlauge, zuletzt mit reinem Wasser unter kräftigem Rühren und Schlagen gewaschen. Auf schrägen Bühnen oder in Abtropftrichtern lässt man die letzten Antheile Flüssigkeit ablaufen. Das Alaunmehl wurde früher in ähnlicher Weise behandelt; jetzt benutzt man wohl in den meisten Fabriken die in der Zuckerfabrikation zu ähnlichem Zwecke verwendeten Centrifugen, welche 800 bis 1000 Umdrehungen in der Minute ausführen. Man erhält mit Hilfe derselben das Alaunmehl in kurzer Frist frei von Mutterlauge und trocken, und man bedarf zum Waschen höchstens den fünften Theil des sonst erforderlichen Wassers, das bei seinem schnellen Durchpassiren nicht einmal Zeit hat, sich mit Alaun zu sättigen. Das Sieb, durch welches die Flüssigkeit von dem Alaunmehl in der Lauftrommel abgeschieden wird, ist ein fein durchstochenes Bleiblatt von 1 mm Dicke; der Mantel sowie die Lauftrommel sind zum Schutze gegen Oxydation innen mit Blei bekleidet, aussen mit einem warm aufgetragenen Anstrich aus 1 Thl. Kohlentheer und 1 Thl. Asphalt versehen.

Das nun folgende Raffiniren des Alauns hat den Zweck, das in Form von Eisenalaun in denselben übergegangene und durch Waschen nicht zu entfernende Eisenoxyd hinwegzuschaffen. Der Alaun wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und die Lösung in conischen nach dem Erstarren des Alauns auseinander zu nehmenden Holzfässern der Krystallisation überlassen. Die Auflösung geschieht vielfach in gusseisernen oder kupfernen Kesseln oder in Bleipfannen; zweckmässiger ist es, die Lösung mittelst eines in den Alaun geleiteten Dampfstromes zu bewirken, wobei nur das aus dem Dampf condensirte Wasser als Lösungsmittel dient. Man leitet den Dampf entweder in ein mit Blei ausgefüttertes Holzgefäss, das mit dem trockenen Alaun angefüllt ist, oder man führt den Dampf dem Alaun in einem bleiernen oder gusseisernen Trichter zu, unter welchem sich ein Sammelgefäss befindet, das die heiss gesättigte Lösung aufnimmt. Die Lösung wird, nachdem sich basischer Alaun abgeschieden hat, in die Wasch- oder Läuterfässer abgezapft oder, wenn eine mehrmalige Raffination nothwendig ist, in Schüttelkästen, um sodann nach dem Erkalten abermals aufgelöst zu werden. Wenn der Rohalaun $^1/_2$ bis 1 p.C. Eisenalaun enthält, so ist eine einmalige Raffination zur Reinigung genügend. Eine selbst sehr geringe Beimengung von Eisenalaun ist durch die violettblaue Färbung, welche die Octaederecken grösserer Krystalle bei durchfallendem Sonnenlicht zeigen, leicht erkennbar.

Die bei der Raffination fallenden Mutterlaugen von 8 bis 12° B. benutzt man zum ersten Waschen von Rohalaun und Auflösen des

Fällungsmittels oder setzt es den leichten Waschwässern der Laugerei zu, welche zur Extraction frischer Röstaschen verwendet werden.

Wenn bei der letzten Raffination Alaunmehl in Schüttelkästen erzeugt worden ist, so wird dies auf einer Holzbühne oder auf mit grober Leinwand überzogenen Horden 13 bis 26 mm hoch aufgeschichtet und bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Heizung getrocknet. Man erspart die grossen Trockenräume und bewirkt die Trocknung schneller, wenn man das Mehl in einem langsam rotirenden Cylinder von Zinkblech einem durch ein kleines Gebläse erzeugten auf 35 bis 40° erwärmten Windstrom entgegenführt.

In einer ganz eigenthümlichen Weise wird zu Ampsin bei Lüttich in den Werken der Herren de Laminne Alaun durch Einleiten von schwefliger Säure in alte Alaunschieferhalden gewonnen. Einem Bericht des Hrn. Prof. Chandelon[1]) entnehmen wir das Folgende.

Die Alaunfabrikation in der Umgegend von Lüttich ist schon einige Jahrhunderte alt. Sie lässt sich bis zu ihren Anfängen 1580 zurückverfolgen. Einige Zeit darauf fand man, dass der Alaunschiefer oder Ampelit, der ursprünglich bei Amay aufgefunden worden war, sich in der Länge von 3 Meilen etwa parallel der Maas von Flemalle über Flône und Ampsin bis nach Antheit erstreckte.

An diesen Fundorten ist das thonerdeführende Gestein die älteste Schicht der Steinkohlenformation. Sie kommt in einer Mächtigkeit von 6 bis 14 m vor und ist nach Süd unter einem Winkel von 70° geneigt. Ihre Tiefe ist unbekannt; indess ist sie auf dem Bau des Hrn. Laminne in einer Tiefe von 200 m unter der Oberfläche wieder angetroffen und hat dort nichts von ihrer Reichhaltigkeit eingebüsst. Die mittlere Zusammensetzung des thonerdehaltigen Ampelits ist die folgende:

Kieselsäure	60·0
Thonerde	17·0
Kali	2·5
Kohlenstoff	4·5
Schwefelkies	7·0
Kalk, Magnesia etwa	5·0
Eisencarbonat	4·0

Auf die Ausbeute dieses Gesteines gründeten sich bald viele Fabriken. Im Jahre 1675 existirten mehrere Alaunwerke zu Ampsin und zu Amay. Um 1808 waren 18 Alaunwerke verschiedener Gesellschaften in voller Thätigkeit; eine jede von ihnen verarbeitete jährlich etwa 12 000 cbm des Schiefers; also die 18 Hütten zusammen 216 000 cbm.

Diese enorme Menge Erde wurde an freier Luft geröstet, methodisch

[1]) Briefliche Mittheilung an Herrn A. W. Hofmann.

ausgelaugt und sodann auf den Erdboden geworfen, wodurch die Reihe weiter Halden und rother Hügel entstanden, die man auf den Bergen, welche die Maas umgeben, zerstreut sieht. Die Lauge dieser Menge Schiefer lieferte ein jährliches Gesammterträgniss von ungefähr 1200000 Kg. Die Ausbeute betrug also nicht mehr als $^1/_2$ p. C. des angewendeten Schiefers.

Um diese Zeit (1808) fand man, dass die in den Alaunwerken fortgeworfene Mutterlauge noch Thonerdesulfat enthielt, welches man durch Hinzufügung von Kaliumsulfat leicht in Alaun umwandeln konnte. Durch diese Entdeckung wurde der Ertrag verdreifacht; andererseits hatte sie die Fabrikation von Alaun aus Thon, Kaolin und dergleichen mit Hilfe von Schwefelsäure und Hinzufügung von Krystallisationsmitteln im Gefolge. Hierdurch erwuchs den Fabriken an der Maas eine solche Concurrenz, dass sie zum grössten Theil den Betrieb einstellen mussten. Nur Hr. Louis de Laminne wusste durch Einführung eines neuen Processes seine Fabriken nicht nur aufrecht zu erhalten, sondern ihnen eine solche Entwickelung zu geben, dass sie heute mehr als die doppelte Menge Alaun auf den Markt bringen, als früher die 18 Fabriken zusammen. Der Process, den man heute zu Ampsin befolgt, gründet sich darauf, dass die schweflige Säure in Berührung mit Luft und feuchter Thonerde sich in Schwefelsäure umwandelt, die sich ihrerseits mit der Thonerde zu Aluminiumsulfat verbindet. Nun besitzen die rothen Massen, welche von den alten Alaunwerken als Abfall zur Seite geschafft sind, in hohem Grade die Eigenschaft, die schweflige Säure in der erwähnten Weise zu fixiren. Sie enthalten ungefähr

Kieselsäure	63	Proc.
Thonerde	18	„
Eisenoxyd	13	„
Magnesia, Kali etc.	6	„

Andererseits ging bei der Röstung der Zinkblende, die Hr. Laminne in seiner Zinkhütte *la Croix rouge* verarbeitet, eine erhebliche Menge schwefliger Säure in die Luft, die so nicht allein verloren war, sondern auch auf die Vegetation den verderblichsten Einfluss ausübte.

Die Röstöfen befinden sich am Fuss der rothen Hügel. Die Röstgase werden durch Zugschornsteine an den Abhang des Berges geführt, wo sie auf den „Sulfatisirungsflächen“ (*plateaux sulfatisants*) münden. Diese Flächen enthalten ein Netz von zahlreichen horizontalen offenen Canälen, die man mit einer mehrere Meter dicken Schicht rother Erde bedeckt. Die Canäle sind ungefähr 1·2 m hoch und 1 m breit und haben eine Gesammtlänge von mehr als 4000 m. Die schweflige Säure wird so in Berührung mit der Thonerde der Schiefer gebracht, wobei sie vollständig absorbirt wird, während die anderen unschädlichen Gase durch die poröse Erdschicht entweichen.

Man construirt oft mehrere Sulfatisirungsebenen übereinander und man erhält so nach einigen Jahren wahre Berge „sulfatisirten“ Schiefers. Wenn der Alaunschiefer hinreichend aufgeschlossen ist, hackt man die Massen los und laugt sie aus. Die Laugen werden zum Theil vermittelst Ammoniumsulfats oder der ammoniakalischen Gaswässer auf Alaun verarbeitet oder auf schwefelsaure Thonerde, indem man sie bis auf 50° B. concentrirt und dann in Formen giesst, in welchen das Aluminiumsulfat beim Erkalten fest wird.

Dies Thonerdesulfat ist sehr unrein; es enthält einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure und alle die fremden Salze, welche die Lösung enthielt, namentlich Eisensulfat (3 bis 6 p. C.). Es kann daher in diesem Zustand nur eine beschränkte Verwendung finden, z. B. zum Leimen der gewöhnlichen Papiersorten. Hrn. A. de Laminne ist es gelungen, dies Sulfat zu reinigen und zu allen industriellen Verwendungen geeignet zu machen.

Sein Process gründet sich darauf, dass die Thonerde in der Wärme das Eisenoxyd zu fällen vermag und dabei die überschüssige Schwefelsäure sättigt:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SO_4 + 2\,Al_2O_3 = 2\,Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(OH)_6.$$

Im Grossen wird der Process in folgender Weise ausgeführt. Die alten Alaunschiefer werden auf dem Boden eines Flammofens angewärmt und sodann mit einer Lösung von rohem Thonerdesulfat benetzt, bis ein dicker Brei daraus geworden ist. Man lässt die Reaction eine längere oder kürzere Zeit andauern, dann laugt man aus. Das Eisenoxyd bleibt bei den unlöslichen Stoffen; die Flüssigkeit giebt nach dem Abklären und Concentriren Thonerdesulfat, welches für die meisten industriellen Verwendungen hinreichend rein ist.

In den Werken zu Ampsin und Flône werden 134 Arbeiter beschäftigt; die tägliche Production beträgt circa 1000 Kg schwefelsaure Thonerde und 5000 Kg Alaun [1]).

4. Darstellung von Alaun etc. aus Thon. Wir gelangen jetzt zu derjenigen Gruppe (vergl. S. 618) von Materialien zur Bereitung von Alaun und Thonerdeverbindungen, welcher sowohl Schwefelsäure als auch Alkalisalz fehlt, und welche den Thon, den Kryolith, den Bauxit und die Hohofenschlacken in sich begreift.

Die Methoden, nach welchen Alaun aus Thon dargestellt wird, scheinen innerhalb der letzten zehn Jahre keine erwähnenswerthen Aenderungen erfahren zu haben. Man verwendet zu dieser Fabrikation, die zuerst in Frankreich durch Chaptal und Alban mit Erfolg ausgeführt worden ist, einen möglichst kalk- und eisenfreien Thon (s. d. Analyse auf S. 619).

---

[1]) Vergl. auch Hasenclever, Dingl. pol. J. XC, 285.

In der a. a. O. erwähnten Fabrik des Hrn. Fikentscher zu Zwickau wird der Pfeifenthon von der Haardt zunächst bei Luftzutritt schwach geglüht. Es wird dadurch das Wasser entfernt, das Eisen in Eisenoxyd übergeführt und die Thonerde löslicher in Schwefelsäure gemacht. Man trägt sodann die Masse gepulvert in kleinen Portionen in 50procentige Schwefelsäure ein, welche zuvor in einer Bleipfanne bis nahe zum Sieden erhitzt worden war. Vor dem Eintragen des Thones wird das Feuer entfernt. Man nimmt für 100 Theile Thon 150 Theile verdünnte Schwefelsäure. Die Masse schäumt auf und verdickt sich schliesslich. Dann muss sie rasch aus der Pfanne in eiserne Kästen geschüttet werden, wenn sie nicht etwa mittelst eines Hammers herausgeschlagen werden soll. Nach dem völligen Erstarren wird sie in grosse Stücke zerschlagen und in Bleikörben, welche in Bleibottichen hängen, durch Dampf und Lauge, die vom Waschen des Alaunes herrührt, aufgelöst. Man lässt die Flüssigkeit sich klären und kocht sie alsdann mit der erforderlichen Menge Kaliumsulfats (welches in der genannten Fabrik bei der Bereitung der Weinsteinsäure gewonnen wird). Die Mischung wird in Bleipfannen der ruhigen Krystallisation überlassen und der erhaltene Rohalaun in bekannter Weise gereinigt [1]).

Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon kommt für sich im Handel vor und findet unter dem Namen *Alumcake* oder *Tourteaux d'alun* bei der Fabrikation geringer Papiersorten Anwendung. Es enthält 13 bis 17 Proc. Thonerde.

Hr. Dullo [2]) hat ein Verfahren zur Darstellung von Thonerde und deren Verbindungen aus Thon angegeben, dem die Thatsache zu Grunde liegt, dass beim Glühen von Thon mit Kalk im Ueberschuss sich Calciumsilicat und Calciumaluminat bilden. Einen Theil des Kalkes ersetzt Hr. Dullo nun durch Soda, damit sich Calciumsilicat und Natriumaluminat bildet, welch letztere Verbindung alsdann durch Wasser ausgezogen werden kann. Die Zersetzung verläuft in der That so, die praktische Ausführung bietet aber manche Schwierigkeiten dar. Wenn das Gemisch zu viel Hitze bekommt, so schmilzt es, wenn nicht genug, so ist die Zersetzung unvollständig. In diesem Falle tritt leicht eine Rückzersetzung ein, wenn die Masse nachher mit Wasser ausgekocht wird, wobei sich unlösliche Doppelverbindungen der Silicate von Kalk, Thonerde und Natron bilden. Man soll einen sehr schwer schmelzbaren Thon anwenden, damit die Zersetzung durch Anwendung möglichst hoher Temperatur vollständig werde. Nach Hrn. Dullo ist mit Hilfe von Wasser eine höchst innige Mischung von 100 Gewthln. trockenem, schwer schmelzbarem Thon mit 100 Gewthln. gebranntem Kalk

---

1) Vergl. Muspratt's Chemie von Kerl und Stohmann, 3. Aufl. 1874, S. 124 f. 2) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbeztg. 1866, Nro. 21; Deutsche Industrieztg. 1866, 233; Wagn. Jahresber. 1866, 253.

und 225 Gewthln. calcinirter Soda herzustellen. Dieselbe wird zu Ziegeln geformt, diese werden getrocknet und im Schachtofen zwischen Holzkohlen geglüht, so dass sie mindestens eine Stunde lang in Rothgluth bleiben. Nach dem Glühen wird die Masse gemahlen und ausgekocht. Durch Kohlensäure wird aus der erhaltenen Lösung von Natronaluminat Thonerdehydrat gefällt, während kohlensaures Natron in Lösung bleibt. Die Auslaugerückstände geben einen Cement von geringer Qualität. Der Verlust an Soda bei jeder gut geleiteten Operation beträgt 10 p. C. Dieser Verlust an einem im Verhältniss zu dem zu erhaltenden Product so werthvollen Körper wie Soda, sowie die Schwierigkeit, die richtige Temperatur zu geben, verbieten die Anwendung dieser Methode.

5. Darstellung von Alaun etc. aus Kryolith. Die Kryolithindustrie hat in neuester Zeit — in Europa wenigstens — viel von ihrer früheren Bedeutung verloren, seitdem hier in den meisten Fabriken der Bauxit an die Stelle des Kryoliths getreten ist. In ausgedehntem Maasse wird sie nur noch in den Fabriken zu Oeresund bei Kopenhagen betrieben. Die bei weitem grösste Menge Kryolith wird aber in Nordamerika zu Pittsburg verarbeitet. Die Darstellung der Thonerde und Soda aus Kryolith sowie die Verwerthung der dabei abfallenden Nebenproducte schildert uns die Abhandlung des Hrn. Benzon. (Vergl. S. 660).

Auch in anderer als der von Hrn. Benzon beschriebenen Weise ist der Kryolith zweckmässig zu zersetzen. Nach Hrn. Sauerwein kann dies ebenfalls durch Kalk, aber auf nassem Wege, geschehen. Man nimmt auf 1 Mol. höchst fein gemahlenen Kryolith 6 Mol. gelöschten möglichst eisenfreien Kalk. Beim Kochen der Substanzen mit Wasser in einem Bleigefäss entsteht mit Leichtigkeit eine Lösung von Natronaluminat und unlösliches Fluorcalcium. Wie Hr. Hahn angiebt, erfolgt vollständige Zersetzung, wenn man 100 Gewthle. feingeschlämmten Kryolith mit 88 Gewthln. gebranntem zu Kalkmilch gelöschten Kalk mittelst Wasserdampfes in einem Holzbottich zum Kochen erhitzt. Der Bodensatz, der aus Fluorcalcium und anderen fremden Theilen besteht, muss mit einer verdünnten Sodalösung erhitzt werden, damit das Kalkaluminat, das sich gebildet hat, in lösliches Natronaluminat und unlöslichen kohlensauren Kalk umgesetzt werde [1]).

---

[1]) Vergl. Keferstein. Ind. Blätter 1870, Nr. 46 bis 48; Deutsche Industriezeitg. 1870, 497.

Zur Abscheidung der Thonerde kann man die vom Fluorcalcium decantirte Lösung (Natronaluminat und Natronhydrat) statt mit Kohlensäure, in der Hitze mit höchst fein gepulvertem überschüssigen Kryolith behandeln, wobei sich Thonerde und Fluornatrium bilden: $Al_2O_3, 3Na_2O + Al_2Fl_6, 6NaFl = 2Al_2O_3 + 12NaFl$. Da die ausgeschiedene fein vertheilte Thonerde den Kryolith zu umhüllen strebt, so muss der letztere im Zustand äusserster Zerkleinerung und unter stetem Umrühren angewendet werden. Die völlige Umwandlung der Stoffe hat stattgefunden, wenn sich in der Lösung kein Aetznatron und keine Thonerde mehr befinden; Salmiak darf in einer filtrirten Probe keinen Niederschlag von Thonerde hervorbringen. Durch Kochen der Fluornatriumlösung mit eisenfreiem Kalk gewinnt man Aetznatron.

Ehe man das bei der Verarbeitung des Kryoliths in grossen Mengen abfallende Fluorcalcium in der Glasfabrikation zu verwerthen wusste, war dieses ein lästiges Nebenproduct. Hr. R. Wagner[1]) hat deshalb den Baryt zum Zersetzen des Kryoliths vorgeschlagen. Das dabei entstehende Fluorbarium lässt sich durch Glaubersalz in Permanentweiss überführen, während das aus dieser Umsetzung hervorgehende Fluornatrium durch Kalk oder besser durch Baryt in Aetznatron umzuwandeln ist.

In der Fabrik von Weber & Co. in Kopenhagen wurde nach einem Vorschlag von Persoz[2]) der Kryolith mittelst Schwefelsäure zersetzt. 1 Mol. Kryolith erfordert 6 Mol. Schwefelsäure; die Reactionsproducte sind schwefelsaure Thonerde, Natriumsulfat und Flusssäure. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuerst das Glaubersalz aus, welches nach Leblanc's Process in Soda umgewandelt wird. Die an schwefelsaurer Thonerde reiche Mutterlauge liefert das Material zur Alaunbereitung. Um die entweichende Flusssäure unschädlich zu machen, hat man vorgeschlagen, dieselbe zur Zersetzung von Feldspath und ähnlichen Gesteinen zum Zweck der Potaschegewinnung zu benutzen. Immerhin ist dies Aufschliessen mittelst Schwefelsäure mit manchen Nachtheilen verknüpft, die besonders von Hrn. Sauerwein[3]) hervorgehoben worden sind.

Hr. Schuch[4]) hat Versuche über die Zerlegung des Kryoliths durch Natronlauge und beim Glühen in Wasserdampf angestellt. Fein zerriebener Kryolith löst sich in einem grossen Ueberschuss von heisser verdünnter Natronlauge, wird aber durch Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden. Ueberschüssige concentrirte Natronlauge dagegen verwandelt den Kryolith in lösliches Thonerdenatron und

---

[1]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1863, 343. [2]) Persoz. Wagn. Jahresber. 1859, 213. [3]) Sauerwein, Dingl. pol. J. CLXV, 443. [4]) Schuch, Ann. Chem. Pharm. LXXVI, 108; Wagn. Jahresber. 1863, 344.

Fluornatrium, welch letzteres in der Natronlauge fast unlöslich ist. — Wird bei Weissglühhitze über geschmolzenen Kryolith Wasserdampf geleitet, so verflüchtigt sich Fluor sowie das Fluornatrium, und es bleibt unschmelzbare reine Thonerde in Form einer weissen krystallinischen Masse zurück.

6. Darstellung von Alaun etc. aus Bauxit. Wie der Kryolith, so dient auch der Bauxit nicht nur zur Darstellung von Thonerdeverbindungen, sondern ist auch für die Sodafabrikation von grosser Wichtigkeit, da das zunächst aus ihm bereitete Product, wie beim Kryolith, Natriumaluminat ist.

Zuerst hat Hr. P. Morin[1]) den Bauxit mit ätzendem oder kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Bei Anwendung des ersteren wird das gepulverte Mineral in einem Kessel mit Natronlauge erhitzt, wobei sich eine Lösung von Natronaluminat bildet. Hr. H. Schwarz[2]) hat gefunden, dass sich bei Anwendung des krainischen Wocheinits 30 bis 35 p.C. Thonerde lösen, besonders wenn in einem Papin'schen Topf gekocht wird. Im anderen Falle wird eine Mischung des Bauxit mit calcinirter Soda in einem Flammofen zur lebhaften Rothgluth erhitzt. Wenn alles Natriumcarbonat zersetzt ist, eine herausgenommene Probe also nicht mehr mit Säuren aufbraust, wird die Masse ausgelaugt. Das Auslaugen geschieht zweckmässig auf einem Filter, unter welchem durch Condensation von Wasserdampf ein luftverdünnter Raum erzeugt wird. Nach dem Abdampfen der Lauge zur Trockne hat man ein weisses Pulver mit einem Stich in Grünlichgelb, welches trocken anzufühlen und leicht zu verpacken ist. Dies Product enthält etwa 48 p.C. Thonerde, 43 p.C. Natron und 9 p.C. Natriumsulfat und Chlornatrium [3]). Letztere Beimengungen rühren aus der Soda her und sind für die meisten Anwendungen ohne Nachtheil. Der Eisengehalt des Minerals kann beim Glühen die Bildung von Aetznatron aus der Soda veranlassen. Aus dem leicht in Wasser löslichen Product wird durch Kohlensäure oder Natriumbicarbonat die Thonerde niedergeschlagen. Hr. Schwarz hat nach diesem Verfahren 53 p.C. Thonerde aus dem Bauxit erhalten.

Man hat versucht, die Soda durch Sulfat zu ersetzen. Ein Gemenge von Natriumsulfat und Thonerde kann Weissglühhitze ertragen, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Bei Gegenwart von Wasserdämpfen aber geht die Zersetzung vor sich und es bildet sich Natronaluminat. Das Eisenoxyd des Bauxits zersetzt das Sulfat gleichfalls;

---

[1]) P. Morin, Répert. de chim. appl. IV, p. 50 u. 81; Wagn. Jahresb. 1862, 308; 1865, 325. [2]) H. Schwarz, Dingl. pol. J. CXCVIII, 156; Wagn. Jahresber. 1870, 229. [3]) Im Natriumalumiuat Al_2O_3, 6 NaO, sind 52·97 p.C. Thonerde und 47·21 p.C. Natron enthalten.

allerdings erst bei einer sehr hohen Temperatur. Unter Entwickelung von schwefliger Säure und Sauerstoff bildet sich Eisenoxydnatron, welches bei späterem Behandeln mit heissem Wasser in Eisenoxyd und Natron zerfällt. Mit grosser Leichtigkeit bildet das Gemenge von Thonerde und Sulfat Natronaluminat, wenn ihm eine gewisse Menge Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Coke, Theerasphalt) vor dem Glühen zugesetzt worden ist. Die Kohle begünstigt insofern die Einwirkung, als sie die Schwefelsäure des Sulfats unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt. In Folge des Eisengehalts des Bauxits gelangt in die durch Auslaugen der geglühten Masse erhaltene Lösung von Natronaluminat die von der Sodafabrikation her bekannte störende Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen, deren Abscheidung mit grossen Uebelständen verknüpft ist. Der Bauxit müsste deshalb vor seiner Verarbeitung nach dieser Methode von seinem Eisenoxydgehalt befreit werden; es müsste aus ihm reines Thonerdehydrat abgeschieden werden, was ökonomisch nur dann möglich ist, wenn die Thonerde als Neben- oder Zwischenproduct auftritt [1]).

Es sind noch andere Mittel zur Zerlegung des Bauxits vorhanden. Natronsalpeter wird durch Thonerde bei anhaltendem Glühen vollständig zersetzt. Es ist ja die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter durch Erhitzen desselben mit feuchtem Thon eine der ältesten Methoden der Scheidewasserbereitung. Dabei entsteht Thonerdenatron, während die sich entwickelnden rothen Dämpfe zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden können. Dies zuerst von Hrn. R. Wagner [2]) angegebene Verfahren ist später noch zweimal in England patentirt worden [3]). Kochsalz, die am leichtesten zu beschaffende Natriumverbindung, wirkt für sich allein unter keinen Umständen, auch nicht bei Weissgluth, auf Bauxit ein, wohl aber unter Dazwischenkunft des Wasserdampfs. Wie es scheint, hat Hr. Tilghmann [4]) in London zuerst diese wichtige Reaction für die Zwecke der Sodafabrikation im Jahre 1847 in Anwendung gebracht. Mit Wasserdampf gemischte Kochsalzdämpfe wurden bei sehr hoher Temperatur über Thonerde geleitet; die entstandene Salzsäure wurde passend condensirt und die natronaluminathaltige Masse ausgelaugt und in bekannter Weise weiter verarbeitet. Da bei dem damaligen Stande der technischen Chemie die Thonerde nur durch Glühen von Aluminiumsulfat dargestellt werden konnte, so war diesem Verfahren kein Eingang zu verschaffen. Nach

---

[1]) Balard; vgl. A. W. Hofmann's Reports by the Juries, London 1862, 69; R. Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865, 68; Moniteur scientif. 1865, 343; Wagn. Jahresber. 1865, 323. [2]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1865, 249. [3]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1867, 198; Patent No. 2866 vom 31. Oct. 1870 für J. H. Johnson; vgl. auch Geyger: Salpetersäure und ihre Salze, dieser Bericht S. 210. [4]) Dingl. pol. J. CVI, 196.

der Auffindung des Bauxits wurde es von Neuem aufgenommen. Besonders haben die Herren Lechatellier und Jacquemart[1]) in der Aluminiumfabrik zu Nanterre und später zu Salindres den Bauxit zur Fabrikation von Natronaluminat benutzt, indem sie das Mineral mit Kochsalz mischten und über das Gemenge in einem geschlossenen Gefässe oder besser in einem Flammofen bei hoher Temperatur Wasserdampf leiteten. Hierbei muss offenbar viel Kochsalz verflüchtigt werden. Hr. Gossage liess sich im Jahre 1863 ein Patent ertheilen[2]), nach welchem wie bei Tilghmann ein Gemisch von Kochsalz- und Wasserdämpfen auf erhitzte Thonerde einwirken. Immerhin ist die hohe Temperatur, Weissgluthhitze, ein schwer wiegendes Hinderniss dieser Methode.

Hr. R. Wagner[3]) hat den Vorschlag gemacht, die Fabrikation der Soda und der Thonerdeverbindungen in der Weise vorzunehmen, dass eine Lösung von Schwefelnatrium, durch Reduction von Natriumsulfat mittelst Kohlenwasserstoffs erhalten, mit überschüssiger Thonerde aus Bauxit gekocht werde. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff soll durch die Laming'sche Masse absorbirt werden; das entstandene Natronaluminat wird in bekannter Weise auf Soda und Thonerde weiter verarbeitet.

Wird Bauxitpulver mit mässig verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich unter starker Erwärmung Thonerdesulfat in reichlicher Menge, das sich leicht durch heisses Wasser von ungelöst gebliebener Kieselerde trennen lässt. Eisenoxyd löst sich natürlich auch mit auf. Durch Eindampfen der Lösung zur Krystallisation und Ablaufenlassen der Krystalle auf porösen Flächen lässt sich nach Schwarz[4]) der Eisengehalt übrigens fast vollständig entfernen.

Sehr beachtenswerth ist der Vorschlag des Hrn. H. Grüneberg[5]), die lösliche Schwefelsäure des Kieserits zur Einwirkung auf den Bauxit zu benutzen. Wird dieser in Salzsäure gelöst und die Lösung von Aluminiumchlorid mit geringgrädigem Stassfurter Kalisalz (Schönit) und Kieserit versetzt, so scheidet sich alle Thonerde in Form von Alaun ab, während in der Mutterlauge Chlormagnesium zurückbleibt. Folgende Gleichung verdeutlicht den Vorgang:

$$Al_2 Cl_6 + K_2 SO_4 + 3 Mg SO_4 = Al_2\ 3 SO_4, K_2 SO_4 + 3 Mg Cl_2.$$

7. Darstellung des Alauns aus Hohofenschlacken. Ein Kunstproduct, das man seit einiger Zeit zur Darstellung von Thon-

---

1) Wagn. Jahresber. 1865, 327. 2) W. Gossage, London Journal of arts, 1863, March, 154; Dingl. pol. J. CLXVIII, 224; Wagn. Jahresber. 1863, 225. 3) R. Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865, 68; Wagn. Jahresber. 1865, 332. 4) H. Schwarz, Dingl. pol. J. CXCVIII, 158; Wagn. Jahresber. 1870, 229. 5) H. Grüneberg, Ber. chem. Ges. 1872, 844; Dingl. pol. J. CCVI, 465; Deutsche Industrieztg. 1872, 484.

erdepräparaten zu verwenden sucht, und welches wir weiter oben mit Thon, Kryolith und Bauxit in eine Gruppe gebracht haben [1]), sind die Hohofenschlacken. Auf diese Verwendung hat wohl zuerst Hr. Crossley [2]) aufmerksam gemacht. Es lieferten ihm 100 Tonnen Schlacke über 33 Tonnen Kieselsäure und 147 Tonnen schwefelsaure Thonerde. Nach den Angaben des Hrn. J. Lürmann, Betriebsingenieur der Georg-Marien-Hütte bei Osnabrück, ist die beste Verarbeitung der Schlacken zu diesem Zwecke die folgende [3]): Die in Wasser granulirte Hohofenschlacke, welche 20 bis 25 p.C. Thonerde enthalten muss, wird in einem mit Rührwerk und Wasserverschluss versehenen Fasse in der erforderlichen Menge Salzsäure aufgelöst. Durch den Schwefelcalciumgehalt der Hohofenschlacke entsteht eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff und wird in Folge dessen das Eisen, welches bei garen Schlacken $^1/_4$ bis $^1/_2$ p.C. beträgt, in Form von Eisenoxydul in die Lösung übergehen. Das überschüssige Schwefelwasserstoffgas wird in höherstehende Bottiche in Wasser geleitet. Die Lösung muss einen geringen Ueberschuss von Säure haben, damit keine Schlacke unzersetzt bleibt, welche sonst bei der späteren Auflösung der Thonerde zersetzt werden und deren Salze verunreinigen würde. In die Lösung wird jetzt möglichst reiner kohlensaurer Kalk in Stücken gelegt und das Fass zur Vermeidung einer Oxydation des Eisenoxyduls zugedeckt. Kohlensaurer Kalk fällt alle Thonerde, aber kein Eisenoxydul, was von grosser Wichtigkeit ist. Es wird auch das Abdampfen der grossen Salzmengen vermieden, wodurch an Zeit und Brennmaterial bedeutend gespart wird. Nach vollendeter Fällung der Thonerde tritt Ruhe in der Flüssigkeit ein; Kieselsäure und Thonerde setzen sich auf dem Boden des Fasses ab. Man decantirt die Flüssigkeit und dampft sie ab, im Falle man das Chlorcalcium gewinnen will. Die Thonerde und Kieselerde wäscht man mit dem erhaltenen Schwefelwasserstoffwasser in dem verschlossenen Fasse aus und erhält so eine möglichst eisenfreie Thonerde, welche nach Entfernung der übrig gebliebenen Kalksteinstücke mit der Kieselerde zusammen stark getrocknet und dann von dieser durch Auflösen in Schwefelsäure getrennt wird. Die zurückbleibende, sehr fein vertheilte Kieselsäure wird mit Vortheil zur Darstellung von Wasserglas benutzt. — Aus 100 Pfd. einer Schlacke, welche etwa 25 p.C. Thonerde, 42 p.C. Kalk und 31 p.C. Kieselsäure enthält, würde man durch Auflösen in 333 Pfd. Salzsäure von 34 p.C. HCl und Auflösen der Thonerde in 58·5 Pfd. Schwefelsäure von 50° B. etwa 91 Pfd. Chlorcalcium, 180 Pfd. löslichen Alaun und 31 Pfd. Kieselerde erhalten. Wenn die Schlacke erheblich weniger

[1]) Vgl. oben S. 620. [2]) Crossley, Chem. News 1869, XX, 55; Dingl. pol. J. CXCIII, 518. [3]) J. Lürmann, Dingl. pol. J. CXCIV, 251; Deutsche Industrieztg. 1869, 455; Wagn. Jahresber. 1869, 295.

als 25 p. C. Thonerde enthält, so ist das Verfahren nicht mehr mit Vortheil anwendbar.

8. Fabrikation von Alaun aus Niederschlägen, welche beim Entphosphoren der Eisenerze erhalten werden. Dieses an das vorige sich anschliessende Verfahren beruht auf der von Hrn. J. Jacobi [1]) zu Kladno in Böhmen angegebenen Methode, durch welche die Eisenerze von den vorhandenen unlöslichen basischen Phosphaten befreit werden. Durch Behandlung der Erze mit schwefliger Säure werden diese in saure lösliche Phosphate übergeführt. Aus der erhaltenen Lösung wird durch blosses Erhitzen ein Theil der Thonerde und die Phosphorsäure abgeschieden. Dieser Niederschlag ist in seiner Zusammensetzung nicht ganz constant. Er enthält etwa 20 bis 24 Proc. Phosphorsäure, 22 bis 27 Proc. Thonerde, 1 bis 3 Proc. Eisenoxyd, 33 bis 38 Proc. Wasser, 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure und 3 bis 7 Proc. unlösliche Körper. Diese durch Erhitzen erhaltenen Niederschläge werden neuerdings in der chemischen Fabrik von C. Rademacher & Co. in Prag zu Phosphaten für die Landwirthschaft und auf Alaun verarbeitet. Seit Beginn dieser Verwerthung der Kladnoer Phosphate am Anfang des Jahres 1873 wurden bis September desselben Jahres etwa 1800 Centner Kalialaun aus denselben dargestellt. Der Alaun kommt grösstentheils als krystallisirter Alaun in den Handel [2]).

9. Fabrikation von Alaun aus Rodondophosphat. In die Gruppe der zuletzt betrachteten Materialien zur Darstellung von Thonerdepräparaten können wir noch ein Mineral einreihen, welches, unter dem Namen Rodondophosphat bekannt, in Westindien vorkommt und aus Thonerde, Phosphorsäure und etwas Eisen besteht. Hr. P. Spence [3]) in Newton-Heath hat sich die Darstellung von Alaun aus diesem Material patentiren lassen. Sein Verfahren ist das folgende. Das Mineral wird klein gepocht, mit Kohle in Kalköfen bis zur Rothgluth erhitzt, und alsdann in bleiernen Pfannen mit Schwefelsäure von 1·6 Vol.-Gew. übergossen. Um die Auflösung zu beschleunigen, leitet man Dampf in die Mischung. Die Menge der Schwefelsäure hängt von dem Thonerdegehalt des Minerals ab. Nach eingetretener Auflösung wird die Flüssigkeit mit Wasser bis auf das Vol.-Gew. 1·45 verdünnt und dann in geschlossene Bleigefässe gebracht, in welche ein Strom von Ammoniakgas geleitet wird. Das Ammoniak wird durch Destillation der Gaswässer erhalten. Auf eine Tonne Mineral werden je nach dem Thonerdegehalt 600 bis 900 Gallonen der ammoniakalischen Gas-

[1]) J. Jacobi, Dingl. pol. J. CCI, 245. [2]) Nach A. Bauer, Bericht über die chemische Grossindustrie, officieller Ausstellungsber., Wien 1874, 27.
[3]) P. Spence, Ber. chem. Ges. 1871, 133; Dingl. pol. J. CC, 419; Wagn. Jahresber. 1871, 343.

wasser verwendet. Nachdem die erforderliche Menge von Ammoniak in die Lösung destillirt worden ist, lässt man absetzen und zieht die Lösung in Bleipfannen ab, wo Ammoniakalaun herauskrystallisirt. Die Mutterlaugen, welche Phosphorsäure mit kleinen Mengen von schwefelsaurer Thonerde, Eisenvitriol und schwefelsaurem und phosphorsaurem Ammon enthalten, können nach geeigneter Behandlung für Düngzwecke verwendet werden (vergl. S. 227 dieses Berichts). Nach einem Patent des Hrn. B. E. R. Newlands [1]) löst derselbe natürliche phosphorsaure Thonerde direct in Schwefelsäure, versetzt die decantirte Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak und lässt sie krystallisiren. Hr. J. Townsend [2]) in Glasgow behandelt die Aluminiumphosphate mit Salzsäure und versetzt die Lösung alsdann mit den Sulfaten von Ammoniak, Kali, Natron oder Magnesia. Nach dem Auskrystallisiren des Alauns werden die Mutterlaugen auf Phosphorsäure oder Phosphate verarbeitet.

9. **Fabrikation von Alaun etc. aus Feldspath.** Die Fabrikation von Alaun aus Materialien welche, wie der Feldspath, Aluminium und Kalium enthalten, ist gegenwärtig für die Industrie von ganz untergeordneter Bedeutung. Wir wollen deshalb nur einen flüchtigen Blick auf die hierher gehörigen Methoden werfen.

Nach Sprengel wird der Feldspath mit Kaliumbisulfat zerlegt und dann unter Zusatz von Potasche zu einer glasartigen Masse geschmolzen. Aus dieser zieht kochendes Wasser lösliches kieselsaures Kali aus; der unlösliche Rückstand, ein Doppelsalz von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali von der des Eläoliths ähnlicher Zusammensetzung, liefert, mit siedender Schwefelsäure behandelt, Alaun und ungelöste Kieselsäure. Man operirt so, dass die Alaunlösung keinen Ueberschuss an freier Säure enthält.

Ferner kann Alaun durch Behandlung einer Mischung von 2 Thln. Feldspath und 3 Thln. Flussspath mit Schwefelsäure erhalten werden. Man steigert dabei die Hitze bis zu mässiger Rothgluth, bis Dämpfe von Flusssäure sich zu entwickeln aufhören. Es wird hierbei zunächst Calciumsulfat und Fluorwasserstoffsäure gebildet. Letztere zersetzt die kieselsauren Salze unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure. Ersteres wird in einem weiteren Stadium des Processes zersetzt und überträgt seine Schwefelsäure auf die Thonerde und das Alkali. Beim Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man eine Lösung von Alaun.

---

[1]) Newlands, Ber. chem. Ges. 1872, 124. [2]) Townsend, Ber. chem. Ges. 1872, 396.

Eigenschaften und Anwendung der Thonerde und ihrer Verbindungen.

Das Aluminiumoxyd, Al_2O_3, die Thonerde, ist ein weisser Körper, der im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar ist; nur in der Hitze des Knallgasgebläses schmilzt es zu einem dickflüssigen Liquidum. Thonerdehydrat, $Al_2(HO)_6$, wird durch Ammoniak aus Thonerdesalzen als weisse gelatinöse Masse gefällt, aus der Lösung eines Alkalialuminats durch Kohlensäure in krystallinischem Zustande. Bei gelindem Erhitzen verliert es unter plötzlichem Erglühen und starker Zusammenziehung sein Hydratwasser. Die Thonerde ist sowohl Basis als Säure und ist nach beiden Richtungen hin für die Technik von grösster Wichtigkeit. Als feuerbeständige Säure vermag sie bei hoher Temperatur die Kohlensäure, den Schwefelwasserstoff, die Salpetersäure, die Schwefelsäure — letztere beiden allerdings theilweise zersetzt und zwar erstere mit Untersalpetersäure gemengt, letztere als ein Gemisch von schwefliger Säure mit Sauerstoff — aus den Alkalisalzen dieser Säuren auszutreiben. Dadurch dass sie auch als Base fungiren kann, ist sie der Kieselsäure, mit der sie die Eigenschaft der Feuerbeständigkeit theilt, überlegen. Von hervorragendstem Nutzen ist die grosse Verwandtschaft der Thonerde zu den Gespinnstfasern einerseits und den Farbstoffen (mit Ausnahme der Theerfarben) andererseits, wodurch in der Färberei und dem Zeugdruck die Verbindung des Farbstoffs mit der Faser vermittelt wird. Aus diesen Eigenschaften ergiebt sich eine Menge von Anwendungen.

Die Thonerde für sich, wie sie uns in der Form von Bauxit zu Gebote steht, kann ausser zu den bei der Beschreibung der Verarbeitung des Bauxits erwähnten Processen — Sodafabrikation und Darstellung von Thonerdeverbindungen — noch zu manchen anderen Zwecken verwendet werden.

Man kann damit, wie Hr. Gaudin [1]) zuerst für reine Thonerde gezeigt hat, Schwerspath, der mit Kohle gemengt ist, aufschliessen. Es entweicht schweflige Säure und es bildet sich in Wasser lösliches Bariumaluminat, welches durch theilweise Neutralisation mit Salzsäure in Chlorbarium und Thonerdehydrat übergeführt werden kann [2]). Durch Hinzufügen von Schwefelsäure kann man unlösliches Permanentweiss und Thonerdesulfat erzeugen. Der Eisenoxydgehalt des Bauxits ist von keinem Nachtheil, da ja bekanntlich Baryt das Eisenoxyd aus seinen Lösungen vollständig fällt, also mit der Thonerde zusammen nichts in Lösung überführen kann.

---

[1]) Gaudin, Compt. rend. LIV, 687; Dingl. pol. J. CLXIV, 379. [2]) R. Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1865, 68, Wagn. Jahresber. 1865, 332.

Die Thonerde zersetzt in der Glühhitze mit Leichtigkeit schwefelsaures Zinkoxyd. Da es nun nicht gelungen ist, bei der Verarbeitung der Zinkblende alles Zink zu gewinnen, indem beim Rösten der Blende neben Zinkoxyd sich auch Zinksulfat bildet, welches bei der Reduction in Schwefelzink übergeführt wird, so empfiehlt Hr. R. Wagner[1]) der Zinkblende eine gewisse Menge Bauxit zuzusetzen, wobei noch hervorzuheben ist, dass die Thonerde mit dem zurückbleibenden Zinkoxyd eine lockere Masse bildet, welche der atmosphärischen Luft hinreichend Zutritt gestattet, um die letzten Antheile von Zinkblende zu oxydiren.

Wie Hr. Frantz[2]) mittheilt, wird der Krainer Wocheinit der Papiermasse in grosser Menge als Füllstoff hinzugesetzt.

In der Regel wird die Thonerde in Form von Alaun verwendet und zwar, wie schon oben erwähnt, als Kalium- und Ammonalaun, selten als Natriumalaun. Der Kaliumalaun, $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24 H_2O$, krystallisirt in regulären Octaedern, verliert bei 60° 18 Molecule Wasser und schmilzt bei 92° in seinem Krystallwasser. Noch vor der Glühhitze verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und bildet den gebrannten Alaun, eine weisse, poröse Masse.

100 Thle.	Wasser	von	0°	lösen	3·9	Thle.	Kaliumalaun,	
"	"	"	20	"	15·8	"	"	
"	"	"	40	"	31·2	"	"	
"	"	"	100	"	360·0	"	"	(Poggiale).

Der Ammonalaun: $Al_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 24 H_2O$, hinterlässt bei starkem Erhitzen reine Thonerde.

100 Thle.	Wasser	von	0°	lösen	5·22	Thle.	Ammonalaun,
"	"	"	20	"	13·66	"	"
"	"	"	40	"	27·27	"	"
"	"	"	100	"	421·90	"	"

Neutraler Alaun, $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4, Al_2(OH)_6$, bildet sich, wenn eine Lösung von Alaun kalt mit Thonerdehydrat digerirt wird, oder wenn man einer Alaunlösung soviel Alkalicarbonat hinzusetzt, bis ein bleibender Niederschlag anfängt zu entstehen. Beim Erhitzen der Lösung des neutralen Alauns auf 40° scheidet sich unlöslicher Alaun, $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4, 2 Al_2(OH)_6$, ab, während gewöhnlicher Alaun in Lösung bleibt.

Wenn eine Alaunlösung, die wenig neutralen Alaun enthält, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so erhält man in Würfeln krystallisirten, sogenannten cubischen Alaun, der nach Untersuchungen von Otto, von v. Hauer, von Löwel dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche Alaun hat. Er findet sich oft in dem römischen Alaun. Man giebt einem neutralen Alaun, der durch

[1]) R. Wagner, loc. cit. [2]) Frantz, Oberschles. Zeitschr. 1874, Nro. 6; Polyt. Centralbl. 1874, 464.

Kochen einer Lösung von 12 Thln. gewöhnlichem Alaun mit 1 Thl. gelöschtem Kalk erhalten wird, in der Färberei und Druckerei oft den Vorzug vor dem gewöhnlichen Alaun, da alsdann keine saure Reaction die Nüancen der Farben beeinträchtigen kann.

Das eigentlich wirksame Princip im Alaun ist das Aluminiumsulfat, was schon daraus erhellt, dass man im Alaun ohne Beeinträchtigung seiner Wirkung das Kaliumsulfat durch Natrium- oder Ammoniumsulfat ersetzen kann. Es liegt daher nahe, das Aluminiumsulfat für sich allein zu verwenden. Dieser Körper, der „concentrirte Alaun" des Handels, bildet eine weisse, schwach durchscheinende Masse, die sich mit dem Messer schneiden lässt. Die Gründe, welche sich der ganz allgemeinen Anwendung dieser Verbindung entgegenstellen, sind einmal ihre äusserst leichte Löslichkeit in Wasser (1 Thl. in 2 Thln. kaltem Wasser); sodann ihre schwere Krystallisirbarkeit, in Folge dessen sie nur schwierig von einem Eisengehalt zu befreien ist. Man zieht deshalb in allen Fällen, in welchen, wie in der Färberei, der Eisengehalt von Nachtheil ist, vor, das Aluminiumsulfat mit dem obgleich unwirksamen und theuern Kaliumsulfat zu verbinden, um im Alaun eine leicht krystallisirbare, eisenfreie Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die Anwendung des Alauns ist eine sehr mannigfaltige. Die wichtigste, die als Beizmittel in der Färberei und Druckerei, beruht auf der vorhin erwähnten Affinität der Thonerde zu der Gespinnstfaser einerseits, zum Farbstoff andererseits.

Ueber den Einfluss des Alauns auf die Wollfaser hat Hr. Paul Havrez [1]) Untersuchungen veröffentlicht. Derselbe fand, dass kleine Mengen Alaun die Wirkung haben, im Inneren der Wolle Thonerdehydrat abzulagern, dass aber bei Anwendung grösserer Mengen Alaun die abgelagerte Thonerde wieder aufgelöst wird, und die Wolle sich also bei Behandlung mit grösseren Mengen Alaun weniger tief und auch weniger lebhaft färbt, als bei Behandlung mit geringen Mengen. Die Einwirkung des Alauns ist eine stärkere, wenn das Bad heiss und wenn es längere Zeit hindurch angewendet wird. Hr. Havrez glaubte diese Erscheinung durch das Vorhandensein von Kalk im gewöhnlichen Wasser erklären zu können. Da man auch annehmen konnte, es rühre die auffallende Wirkung einer kleinen Menge Alaun gegenüber der grossen von der kleinen Menge Alkali her, welches die Wolle in Gestalt von Soda oder Seife aus der Wäsche mitbrachte, oder welches sich in der Wolle selbst als Ammoniak entwickelt, so wusch Havrez die Wolle vorher mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser aus; aber auch in diesem Falle fand eine Zersetzung des Alauns und Ablagerung

---

[1]) P. Havrez, Etude de l'alunage des laines à teindre; Bruxelles 1872. Vgl. Monit. scientif. 1872, 598. Reimann's Färberztg. 1872, 250; Dingl. polyt. J. CCV, 491; Wagn. Jahresber. 1872, 702.

von Thonerde im Inneren der Faser statt. Die Zersetzung des Alauns wird offenbar durch die Wolle selbst bewirkt. Hr. Reimann äussert die Ansicht, dass durch Dissociation eine Trennung der einzelnen Elemente des Alauns stattfinde. Es scheide sich basisch schwefelsaure Thonerde aus, während die geringe Menge freier Schwefelsäure, in sehr vielem Wasser vertheilt, keinen lösenden Einfluss auf das im Inneren der Faser abgelagerte basische Salz ausübe. Letzteres werde bei längerer Berührung mit Wasser noch einen Theil seiner Schwefelsäure fahren lassen und so ein mit nur ganz wenig Säure verbundenes Thonerdehydrat darstellen. Wenn aber grössere Mengen Alaun in der Lösung vorhanden seien, so werde die Ausscheidung basisch schwefelsaurer Thonerde sehr bedeutend gehindert, indem dieselbe, sobald sie niedergeschlagen, wieder aufgelöst werde, um die bekannten basischen Alaunverbindungen zu geben. Wie dem nun auch sein mag, die Praxis entspricht vollkommen den von Hrn. Havrez gemachten Beobachtungen. Jeder Wollfärber weiss, dass die Beizung mit Alaun nur bis zu einer gewissen Grenze für den Färbeprocess günstig ist. Im Allgemeinen nimmt man an, dass beim Ansieden mit Alaun von diesem ein Zehntel des Gewichts der zu färbenden Wolle genommen werden muss. Zum Färben von 30 Pfd. Wolle soll man 3 Pfd. Alaun und 1500 Pfd. Wasser nehmen, so dass die Alaunlösung $^1/_{20}$ p. C. Alaun enthält.

Will man statt Alaun Aluminiumsulfat als Mordant verwenden, so muss dieses nicht nur frei von Eisen, was bei den besseren Sorten in der That der Fall ist, sondern auch frei von überschüssiger Schwefelsäure sein. Zum Nachweis freier Säure sind, da die neutrale schwefelsaure Thonerde sauer reagirt, die gewöhnlichen Mittel nicht anwendbar. Hr. Giseke[1]) empfiehlt folgende zwei Methoden. Man zerreibt 5 g feste schwefelsaure Thonerde mit 50 cbcm absolutem Alkohol, giebt die Mischung auf ein Filter und wäscht mit absolutem Alkohol nach, bis das Filtrat 100 cbcm beträgt. Während das Aluminiumsulfat in absolutem Alkohol unlöslich ist, befindet sich die ganze Menge freier Schwefelsäure im Filtrat und kann darin durch Titriren mit Normalnatronlösung bestimmt werden. Indess ist diese Bestimmung nicht quantitativ genau, da auch neutrales Aluminiumsulfat in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich ist. Genauer ist folgende Probe: Fügt man zu einer verdünnten Lösung von Aluminiumsulfat oder Alaun einige Tropfen Blauholztinctur, so entsteht eine sehr charakteristische tief violettrothe Farbe, wenn das angewendete Salz neutral war, dagegen eine sehr schwache bräunlichgelbe Farbe, wenn dasselbe freie Säure enthielt. Man kann so 0·2 p. C. freier Säure noch mit Sicherheit erkennen. Zur sicheren Beobachtung der Farbennüance vergleicht man sie mit der Farbe einer Normalflüssigkeit, welche in 100 cbcm 10 cbcm säure-

[1]) C. Giseke, Dingl. pol. J. CLXXXIII, Wagn. Jahresber. 1867, 270.

freien Kalialaun und 0·5 cbcm Blauholztinctur (durch Abkochen von 1 Thl. Holz mit 1 Thl. Wasser und Hinzufügen von $^1/_{10}$ Vol. Alkohol dargestellt) enthält. Zur quantitativen Bestimmung der freien Säure macht man eine Lösung von 10 g Sulfat auf 100 cbcm Flüssigkeit, fügt 0·5 cbcm Blauholztinctur zu und titrirt mit Normalnatronlösung, bis die tief violettrothe Färbung eintritt.

Hr. W. Stein [1]) empfiehlt den Ultramarin zum Nachweis der freien Säure im Thonerdesulfat. Blasses, ungeleimtes Ultramarinpapier wird von freier Säure entfärbt.

In sehr geeigneter Weise wird die Thonerde in Form von Natriumaluminat in der Färberei und dem Zeugdruck verwendet. Schon im Jahre 1819 wurde das „thonsaure Kali“ von Macquer und Hausmann den Färbern zu diesem Zwecke empfohlen. Die mittelst dieser Beize erzeugten Farben sind je nach der Art des Farbstoffs von den durch Beizen mit Alaun erhaltenen Farben mehr oder weniger verschieden. Will man dieselben Nüancen wie mittelst Alaun hervorrufen, so muss das Natriumaluminat in eine saure Beize verwandelt werden.

Hr. R. Wagner [2]) hat hervorgehoben, dass die beste Thonerdebeize Aethylamin-Aluminat sein würde. Aethylamin löst Thonerde mit Leichtigkeit; die Lösung verliert an der Luft alles Aethylamin und hinterlässt reine Thonerde. Vielleicht ist es der Industrie noch vorbehalten, Aethylamin billig im Grossen darzustellen.

Das Natronaluminat verdankt seine Wirksamkeit seiner leichten Zersetzbarkeit, die schon durch Kohlensäure bewirkt wird. Dabei scheidet sich Thonerde ab, die mit den Farbstoffen Lackfarben bildet. Hr. P. Morin [3]), einer der Ersten, der das Natronaluminat zur Erzeugung von Lackfarben angewendet hat, fügt die Farbstoffauflösung der Lösung des Thonerdenatrons hinzu und schlägt die Mischung durch Schwefelsäure nieder. Der Ton der Lackfarben variirt einigermaassen, wenn man den Säurezusatz so einrichtet, dass die Flüssigkeit entweder alkalisch bleibt, oder neutral oder sauer wird. Es ist bei der Bereitung der Lackfarben der Uebelstand hervorzuheben, dass dieselben sich nicht leicht absetzen, mag man in der Kälte oder in der Wärme operiren oder den Farbstoff der Säure oder dem Natriumaluminat hinzusetzen. In einigem Maasse lässt sich diese Schwierigkeit dadurch beseitigen, dass man, im Fall z. B. 3 Liter Wasser zum Waschen einer bestimmten Quantität Lackfarbe erforderlich sind, die Lackfarbe in einem Volum von nur 1 Liter Flüssigkeit entstehen lässt. Nachdem dieselbe gebildet und die Mischung gehörig umgerührt ist, fügt man die übrigen 2 Liter Wasser hinzu und rührt wieder um. Die Lack-

[1]) W. Stein, Zeitschr. für analyt. Chemie 1866, 289; Wagn. Jahresber. 1867, 271. [2]) R. Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1862. 233. [3]) P. Morin, Répert. de chim. appl. IV, 81; Wagn. Jahresber. 1862, 592.

farbe setzt sich dann nachher wieder so ab, dass sie nur den dritten Theil des Flüssigkeitsvolums einnimmt.

Von Hrn. Dullo [1]) ist ein Verfahren zur Darstellung von Thonerde, welche sich besonders zur Fabrikation von Lackfarben eignet, gegeben worden. Die aus Alaun durch Ammoniak gefällte Thonerde ist gelatinös, zieht sich beim Trocknen stark zusammen und wird rissig. Die aus Natriumaluminat mittelst Kohlensäure bei 50° gefällte Thonerde bildet ein dichtes Pulver, welches bei höherer Temperatur immer dichter wird, für die Zwecke der Färberei oder des Tapetendrucks aber zu dicht ist. Bei Erniedrigung der Temperatur fällt die Thonerde gelatinös, wie die durch Ammoniak gefällte, nieder. Ebenso gelatinös fällt sie, wenn man Alaun mit metallischem Zink kocht, wobei sie auch schwierig rein zu erhalten ist. Die Thonerde wird aber als ein höchst weiches, zartes Pulver gewonnen, welches durchaus nicht gelatinös ist, sich gut aus der Flüssigkeit absetzt und von höchster Feinheit ist, wenn man folgendermaassen verfährt. Man löst 1 Kg Alaun in 5 l Wasser, zugleich auch 5 g Kupfervitriol und bringt etwa $^1/_4$ Kg Zinkblechschnitzel in die Flüssigkeit, die man zwei bis drei Tage mässig warm ruhig stehen lässt unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers. Das Kupfer wird zuerst gefällt und lagert sich sehr dicht auf das Zink, wodurch beide Metalle ein ziemlich starkes Volta'sches Element bilden. Es entwickelt sich Wasserstoff, Zinksulfat löst sich, und nach und nach scheidet sich reine Thonerde als höchst zartes Pulver aus. Man lässt die Einwirkung so lange dauern, bis keine Thonerde mehr in Lösung ist, bis also Ammoniak keine Fällung mehr hervorruft. Bei weiterer Einwirkung fällt auch Eisenoxyd. Die Thonerde lässt sich leicht auswaschen und zieht sich beim Trocknen nicht zusammen.

Nach der deutschen Musterzeitung [2]) lässt sich mit Hilfe von Natriumaluminat Anilinroth und Anilinviolett auf Baumwolle befestigen. Diese soll zunächst in einem Natronlaugenbad von 4 bis 5° B. 12 Stunden lang einweichen, dann eben so lange Zeit in einer Lösung von Natriumaluminat bleiben und schliesslich in eine heisse Salmiaklösung getaucht werden, um die Thonerde zu fixiren. Das Ausfärben geschieht in einer auf 50 bis 60° erwärmten Lösung des Anilinfarbstoffs.

Eine in der Färberei sehr wichtige Thonerdeverbindung ist das Aluminiumacetat. Es wurde vor der Entwickelung der Kryolith- und Bauxitindustrie meistens durch Zersetzung von Aluminiumsulfat mittelst Bleiacetat, Barium- oder Calciumacetat dargestellt. Seit dieser Zeit löst man vortheilhaft die aus Natriumaluminat ausgeschiedene Thonerde in Essigsäure [3]). Wenn man Salzsäure als Fällungsmittel

[1]) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbeztg. 1865, Nro. 2; Dingl. pol. J. CLXXVI, 322. [2]) Deutsche Musterztg. 1863, No. 1; Dingl. pol. J. CLXIX, 475. [3]) Vgl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1862, 69.

anwendet, so löst sich die Thonerde weit leichter in Essigsäure, als bei Anwendung von Kohlensäure. Im letzteren Falle soll die Löslichkeit der Thonerde in Essigsäure durch das Festhalten merklicher Mengen Natriumcarbonats bedeutend erschwert werden. Nach Hrn. R. Wagner [1]) wird dieser Uebelstand gehoben, wenn die mittelst Kohlensäure gefällte Thonerde nach der Trennung von der Sodalösung einige Tage mit einer Lösung von essigsaurer Thonerde, welche etwas freie Essigsäure enthält, oder mit Chloraluminiumlösung digerirt wird.

Das Aluminiumacetat kommt nicht in den Handel, sondern wird von den Consumenten selbst bereitet. Häufig wird es nicht in reinem Zustande, sondern in Form einer Mischung von Alaun, Kaliumacetat und Kaliumsulfat verwendet. Es bildet dann die Rothbeize (*Mordant rouge*). Hr. J. M. Lyte [2]) bereitet essigsaure Thonerde, indem er phosphorsaure Thonerde in Phosphorsäure löst und die Lösung mit Bleiacetat fällt. Es bleibt Aluminiumacetat in Lösung. Das Bleiphosphat wird auf Phosphorsäure oder Phosphor verarbeitet.

Häufig werden der Rothbeize noch andere Stoffe hinzugesetzt, die deren schnelles Eintrocknen auf den Stoffen verhindern sollen, z. B. Glycerin, Chlorzink, Kochsalz. Als Mordant für Theerfarben ist von Hrn. Schultz [3]) eine Mischung von essigsaurer Thonerde und arsenigsaurem Natron vorgeschlagen worden.

Die Darstellung einer eisenfreien Thonerdebeize direct aus Kryolyth beschreibt Hr. H. C. Hahn [4]). 100 Gewthle. Kryolith, fein zerkleinert und geschlämmt, werden mit 88 Gewthln. gebranntem Kalk, der vorher zu Kalkmilch gelöscht ist, vermischt, etwas verdünnt und alsdann in einem Holzbottich, an welchem sich durchaus kein Eisen befindet, mittelst Wasserdampf erhitzt. Die Zersetzung nach dem Kochen ist vollständig. Die ganze Masse soll jetzt 1000 Gewthle. oder circa 840 Volumtheile betragen. Nach dem Absetzen des Fluorcalciums wird die klare Lauge abgezogen und mit dem ersten Waschwasser auf 10° B. verdünnt. Die Natriumaluminatlösung wird genau mit technischer Holzessigsäure neutralisirt, wozu etwa 236 Gewthle. von 6° B. erforderlich sind. Nach längerem Klären werden $^2/_3$ der Salzlösung abgezogen, welche reines Natriumacetat liefern. Die zurückbleibende Masse versetzt man mit $^1/_3$ der früher verbrauchten Menge Essigsäure und etwa 46 Gewthln. Schwefelsäure von 1·83 Vol.-Gew. Man erhält dann die Lösung eines Salzes, welches durch die Formel $Na_2SO_4 + Al_2(SO_4 . 4\,C_2H_3O_2)$ auszudrücken ist. Die Beize ist farblos und völlig eisenfrei.

Zum Beizen von Baumwollzeugen wird nach Hrn. E. Kopp's Vorschlag auch Aluminiumhyposulfit verwendet.

[1]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1864, 272. [2]) Lyte, Chemic. News 1873, XXVII, 323. [3]) Schultz, Génie industriel 1864, 100. [4]) H. C. Hahn, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1870, 67; Deutsche Industrieztg. 1870, 96; Wagn. Jahresber. 1870, 232.

Analog der Verwandtschaft der Thonerde zur vegetabilischen Faser findet auch Affinität zwischen den Thonerdeverbindungen und der thierischen Faser statt, und hierauf beruht eine der wichtigsten Anwendungen des Alauns, die zur Alaun- oder Weissgerberei. Die „Alaunbrühe" besteht aus einem Gemisch von Alaun- und Kochsalzlösung. Früher herrschte die Ansicht, dass das dabei entstehende Aluminiumchlorid oder Aluminiumoxychlorid sich mit der thierischen Haut verbinde. Die sehr gründlichen Arbeiten von Fr. Knapp [1]) belehren uns indessen, dass der Kochsalzzusatz nicht den Zweck der Zersetzung des Thonerdesalzes hat. Diese werden unzersetzt von der Hautfaser aufgenommen, und zwar von Alaun 8·5 p. C., von Aluminiumsulfat 27·9, von Chloraluminium 27·3, von Aluminiumacetat 23·3 p. C. Ein Gemisch von 1 Mol. Kalialaun und 3 Mol. Kochsalz setzt sich überhaupt nicht wechselseitig um. Die Rolle des Kochsalzes besteht vielmehr darin, die Wirkung des Alauns auf endosmotischem Wege zu befördern. Beim Eintragen der Haut ist diese durch und durch mit Wasser getränkt; dieses Wasser muss von der Alaunlösung verdrängt und die letztere nach Abgabe ihres Alauns so lange durch frische ersetzt werden, als die Haut noch Alaun aufnimmt. Der dialytische Austausch des Wassers gegen die umgebende Gerbflüssigkeit geht nun am besten bei Gegenwart von Kochsalz vor sich; das Kochsalz ist das endosmotische Vehikel, welches den Alaun zu den Fasern des Hautgewebes hinüberführt, bis dieses damit gesättigt ist. Die Alaungerbung ist nicht der letzte Zweck des Gerbens, sondern die Vorbereitung zur Aufnahme der übrigen garmachenden Mittel. Diese sind im Wesentlichen Fett und die Verbindungen von Eiweissstoffen mit Thonerde. So ist die vollständig erfolgreiche Wirkung zu erklären, welche mit der sogenannten „Nahrung" in der Gerberei erzielt wird, deren Bestandtheile, seit langer Zeit rein empirisch festgestellt, Alaun, Kochsalz, Eigelb und Mehl sind.

In Chile wird eine Mineralsubstanz häufig zum Gerben benutzt, die sogenannte Polcura, welche bei San Jago in Chile gefunden wird. Sie bildet ein schmutzig gelbes, lockeres, krystallinisches, säuerlich zusammenziehend schmeckendes Pulver. Nach einer Untersuchung des Hrn. C. Schaper [2]) besteht sie aus 13·6 p.C. Wasser, 24·2 in Wasser löslichen und 62·2 in Wasser unlöslichen Theilen; letztere enthalten ausser Kieselerde Eisenoxyd, Thonerde, Schwefelsäure und Magnesia. Der in Wasser lösliche Antheil enthält neben den Sulfaten von Kali, Natron, Kalk, Magnesia 9·7 p.C. schwefelsaure Thonerde.

Nach Knapp wird Leder auch vortheilhaft mit Hilfe einer unlöslichen Thonerdeseife bereitet. Am besten wird zu dem Zwecke eine Seifenlösung mit Alaunlösung ausgefällt und in der entstandenen

[1]) Fr. Knapp, Dingl. pol. J. CLXXXI, 311; Wagn. Jahresb. 1866, 616.
[2]) C. Schaper, Dingl. pol. J. CXCII, 79; Wagn. Jahresber. 1869, 297.

zarten schlammigen Masse die Haut durchknetet. Die Thonerdeseife kann auch direct durch Verseifung von Fett mit Natriumaluminat dargestellt werden, was zuerst von Hrn. Cambacérès [1]) vorgeschlagen worden ist. Das dabei frei werdende Natron wird zum Auflösen neuer Mengen von Thonerde benutzt. Wenn man die Thonerdeseife zum Zweck der Stearinsäurefabrikation mit Schwefelsäure zersetzt, so kann man die Lösung auf Aluminiumsulfat oder Alaun verarbeiten, während man bei Anwendung von Kalkseife ein werthloses Nebenproduct erhält. Auch Essigsäure zersetzt die Thonerdeseife schon in der Kälte [2]).

Hr. C. Puscher [3]) empfiehlt die Auflösung der fettsauren Thonerde in Terpentinöl zur Benutzung als Lack. Wenn ihre Anstriche auch nicht den hohen Glanz des Damarlacks besitzen, so zeichnen sie sich dafür durch grössere Biegsamkeit aus, sowie dadurch, dass sie in hoher Temperatur sich nicht verändern, keine Blasen werfen. Ausser zum Wasserdichtmachen von Stoffen jeder Art ist dieser Lack daher auch zu Ueberzügen für metallene Gegenstände, die einen hohen Wärmegrad ertragen müssen, zu empfehlen.

Von der Tendenz des Aluminiumsulfats, mit den Sulfaten des Kaliums und Ammoniums Alaun zu bilden, hat man neuerdings in der Zuckerindustrie Anwendung gemacht. Die Herren Duncan, J. A. R. Newlands und B. E. R. Newlands [4]) haben sich das folgende Verfahren patentiren lassen. Zu der Zuckerlösung, welche die Kalium- und Ammoniumsalze noch enthält, wird so viel Aluminiumsulfat gesetzt, dass sich Alaun bilden kann, der nach künstlicher Abkühlung auskrystallisirt. Wenn der Syrup nicht genug Schwefelsäure zur Alaunbildung enthält, so wird diese Säure, oder besser, um eine etwaige Umwandlung des Zuckers dadurch zu vermeiden, Magnesiumsulfat hinzugefügt. Statt reinen Aluminiumsulfats kann das Gemisch von diesem mit Phosphorsäure, welches durch Behandlung von Aluminiumphosphat mit Schwefelsäure resultirt, verwendet werden. Ueberschuss von Thonerde wird durch Kalk fortgeschafft, etwaiger Ueberschuss von letzterem mittelst Kohlensäure.

Eine Alaunlösung verwendet Hr. A. Gaffard [5]) zum Conserviren von Eiern. Er bringt diese 30 bis 40 Minuten lang in eine 45 bis 50° warme Lösung von 5 Kg Alaun in 5 l Wasser, lässt sie abtropfen und bringt sie noch einmal auf einige Secunden in die erhitzte Alaunlösung.

Alaunmehl wird bisweilen betrügerischer Weise dem Brotmehl zugesetzt. Die Bäcker glauben ausser einer Gewichtsvermehrung auch

---

[1]) Cambacérès, Wagn. Jahresber. 1855, 401. [2]) Wagn. Jahresber. 1863, 667. [3]) Puscher, Deutsche Industrieztg. 1872, 365; Wagn. Jahresber. 1872, 819. [4]) Duncan, J. A. R. Newlands u. B. E. R. Newlands, Patent Specification vom 8. August 1871; Ber. chem. Ges. 1872. 339. [5]) A. Gaffard, Deutsche Industrieztg. 1872, 448; Wagn. Jahresber. 1873, 683.

ein schöneres Aussehen des Brots zu erzielen. Dieser Missbrauch ist besonders in England, Frankreich und den Niederlanden verbreitet. Der Nachweis des Alauns im Brot gelingt leicht mit Hilfe von Blauholztinctur. Wird alaunhaltiges Brot einige Minuten lang in eine Mischung von Blauholztinctur und kohlensaurem Ammoniak gelegt, so färbt es sich beim Trocknen violett bis blau [1]).

Vor zwei, drei Jahren wurde in allen öffentlichen Blättern von England aus starke Reclame für ein neues Antisepticum und Desinfectionsmittel gemacht, das im Wesentlichen aus Aluminiumchlorid bestand. Es wurde in flüssiger Form als „*Chloralum*", in Pulverform als „*Chloralumpowder*", ferner als „*Chloralum-Wool and Wadding*" vertrieben. Nach einer Analyse des Hrn. Alex. Müller [2]) befinden sich in den 19·1 p.C. festen Bestandtheilen der Chloralumlösung 16 p.C. Aluminiumchlorid. Derselbe, sowie auch Hr. H. Fleck [3]) vermuthen, dass die Chloralumpräparate durch Einwirkung roher aber ziemlich eisenfreier Salzsäure auf schwach gerösteten Porcellanthon erhalten werden. Die concentrirte klare Lösung ist das Chloralum; der abgeschiedene Schlamm, sammt der anhängenden Flüssigkeit eingedampft, bildet das Chloralumpulver. Nach Hrn. Gamgee [4]) wird das Chloralum durch Zersetzen von Chlorcalcium mit Aluminiumsulfat und Eindampfen der vom Gypsniederschlag getrennten Flüssigkeit gewonnen. Während Hr. H. Fleck [5]) die Chloralumpräparate auf Grund ihres Preises und seiner Ansicht nach geringen Desinfectionswerthes verurtheilt, werden sie von Hrn. J. Versmann [6]) lebhaft in Schutz genommen. Nach einem Vorschlag des Hrn. W. J. Cooper [7]) soll der zur Strassenbesprengung in England vielfach angewendeten Chlorcalciumlösung Chloralum zugesetzt werden, um dem gesundheitsschädlichen Einflusse faulender organischer Stoffe, die sich in den Strassen ansammeln, entgegenzuwirken.

Auch zur Lösung der vielfach ventilirten Frage der Steinconservirung hat eine Thonerdeverbindung beigetragen. Die Herren Dent und Brown [8]) haben die Entdeckung gemacht, dass oxalsaure Thonerde, eine saure Lösung von Thonerdehydrat in wässeriger Oxalsäure, auf die Steine mittelst einer Bürste aufgetragen, in vorzüglichem Grade conservirend wirkt. Dieses einfache Verfahren ist anwendbar auf Dolomit, Marmor, feinkörnigen Kalk, Schiefer, Kreide u. s. w. Auch

---

[1]) Vgl. John Horsley, Chem. News 1872, XXV, 238; L. A. Buchner, Neues Repert. f. Pharm. 1872, 143; Wagn. Jahresber. 1872, 478. [2]) A. Müller, Ber. chem. Ges. 1872, 519. [3]) Fleck, Dingl. pol. J. CCIII, 223; Wagn. Jahresb. 1872, 320. [4]) Gamgee, Archiv der Pharm. CXCVI, 181. [5]) H. Fleck, Dingl. pol. J. CCIII, 223; Wagn. Jahresber. 1872, 320. [6]) J. Versmann, Deutsche Industrieztg. 1872, 87; Wagn. Jahresb. 1872, 324. [7]) Cooper, Deutsche Industrietzg. 1870, 470. [8]) Dent u. Brown, Monit. scientif. 1868, 919; Deutsche Industrieztg. 1868, 95; Wagn. Jahresber. 1868, 446.

lassen sich in dieser Weise Nachahmungen von lithographischen Steinen aus feinkörnigem Kalk herstellen. Kreide erlangt dadurch die Härte des Flussspaths, wird also härter als Marmor. Die Thonerde, welche die Poren der Steine ausfüllt und ihre Oberfläche überzieht, schützt dieselben nicht nur vor dem Eindringen von Staub und Feuchtigkeit, sondern gestattet wegen ihrer Unlöslichkeit auch, Wasser und Staub bis auf die letzte Spur von der Steinoberfläche wegzuwischen.

Herr M. Lewin [1]) imprägnirt die Sandsteine der Saxoniabrüche in Neuendorf bei Pirna mit kieselsaurer Thonerde. Die Kieselsäure wird als Kaliwasserglaslösung, die Thonerde als Aluminiumsulfat auf den Stein gebracht. Nach dem Imprägniren kann man den Stein poliren wie Marmor. Durch Zusatz von Farbstoffen zu den aufzutragenden Flüssigkeiten kann man ihm jede beliebige Färbung ertheilen. Wird der imprägnirte Stein hohen Temperaturen ausgesetzt, so erhält er eine Art Verglasung. Seine Widerstandsfähigkeit gegen Feuer, Luft und Feuchtigkeit soll vorzüglich sein.

Bei dem als französischer Cement, Alaungyps (*plâtre aluné*) bekannten und geschätzten Material zur Bereitung von Stuck u. s. w. liegt nach neueren Untersuchungen des Herrn Landrin [2]) der Grund des langsamen Erhärtens und der bedeutenden Härte des Materials nicht in der Behandlung des Gypses mit Alaunlösung, sondern in der Neutralisation des im natürlichen Gyps in grösserer oder geringerer Menge enthaltenen kohlensauren Kalks durch Schwefelsäure.

Behandeln des Gypses mit Schwefelsäure allein gab Herr Landrin bessere Resultate als das bisherige Verfahren mit Alaunlösung (s. den Artikel Calcium, S. 543).

Das Natronaluminat wird nach den „*Chemical News*" [3]) vielfach bei der Fabrikation von Milchglas (Halbporcellan), aus welchem man z. B. die Glocken für Gasflammen herstellt, an Stelle des Kryoliths (vergl. o. S. 638) verwendet. Es wird dabei das Auftreten von Fluorsiliciumgas, welches bei Anwendung von Kryolith die Glashäfen stark angreift, vermieden. Bei der Bildung des Glassatzes werden $1^3/_4$ Ctr. Kryolith und $^1/_{10}$ Ctr. calcinirte Soda durch 1 Ctr. Natronaluminat ersetzt. Das Aluminat aus den Kryolith- oder Bauxitfabriken ist völlig frei von Eisen, was beim Kryolith selbst niemals der Fall ist.

Die übrigen höchst mannigfachen Verwendungsweisen, welche der Alaun und die Thonerdeverbindungen überhaupt erfahren, dürfen, da das letzte Decennium in dieser Beziehung keine besonderen Fortschritte zu verzeichnen hat, unerwähnt bleiben.

---

1) Lewin, Polyt. Notizbl. 1874, Nr. 23. 2) Landrin, Compt. rend. LXXIX, 658; vgl. auch Ber. chem. Ges. 1874, 1544. 3) Chemic. News 1870, 317; Dingl. pol. J. CXCVI, 412; Deutsche Industrieztg. 1870, 258; Wagn. Jahresber. 1870, 231.

Ueber die Fabrikation des Aluminiums.

Von **A. Wurtz**,

Professor der Chemie an der École de Médecine in Paris.

Die Gesammtmenge Aluminium, welche heute in Frankreich verbraucht wird, stammt aus der Fabrik von Salindres bei Alais, welche unter der umsichtigen Leitung des Hrn. Merle steht. Das Rohmaterial für die Aluminiumgewinnung ist der Bauxit. Er kommt in compacten braunen Stücken vor, welche ungefähr 50 p. C. Thonerde, 25 p. C. Eisenoxyd, ferner Kieselsäure, Wasser u. s. w. enthalten. Man pulvert den Bauxit und mischt das Pulver mit Soda. Dies Gemisch wird in einem Flammofen erhitzt: es bildet sich Natriumaluminat, Thonerde-Natron. Die aus dem Ofen gezogene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das Thonerde-Natron auflöst. Die klare Lösung des Natronaluminats wird durch einen Strom Kohlensäuregas zersetzt. Letzteres erhält man aus Kalkstein durch Einwirkung von Salzsäure. Man leitet es in die Lösung des Aluminats, welche in Fässern enthalten ist. Zur Beförderung der Reaction der Kohlensäure auf die Lösung des Aluminats wird diese beständig gerührt. Es bildet sich ein Niederschlag von Thonerde. Wenn die Einwirkung vollendet ist, filtrirt man Alles durch Leinewand; die Natriumcarbonatlösung wird so, vollständig durch nachheriges Waschen und Ausschleudern, von der Thonerde getrennt, welche, mehr pulverig als gelatinös, zurückbleibt. Diese ist rein und bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver. Um sie in das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium umzuwandeln, mischt man sie mit Kochsalz und Kohle. Aus diesem Gemisch formt man Kugeln, welche man scharf trocknet und sodann in Retorten aus feuerfestem Thon bringt, welche vertical in einem Ofen aufgestellt sind. Während erhitzt wird, gelangt durch Oeffnungen, die sich im unteren Theil der Retorten befinden, Chlorgas in dieselben. Das entstandene Doppelchlorid von Aluminium

und Natrium destillirt durch ein Rohr, welches am oberen Theil der Retorte angebracht ist und an welches ein Recipient gekittet ist. Diese letzteren sind mit Röhren verbunden, welche die Gase in den Schornstein führen. Man erhitzt die Retorten langsam und mit Vorsicht bis zur Weissgluth.

Es handelt sich jetzt darum, das Doppelchlorid durch metallisches Natrium zu zersetzen. Zu dem Ende mischt man es mit Natrium und Kryolith, der als Flussmittel dient; und zwar nimmt man auf 100 Kg Doppelchlorid 35 Kg Natrium und 40 Kg Kryolith. Die Zersetzung geht auf der Sohle eines Flammofens (*four à cuve*) vor sich bei allmählich sich steigernder Hitze. Das reducirte Metall sammelt sich auf dem Boden. Man giesst es in eiserne Formen zu Zainen.

Das Natrium wird in der Fabrik zu Salindres nach der von H. Ste.-Claire Deville angegebenen Methode dargestellt. Bei diesem Process hat man den Recipienten eine solche Form gegeben, wie sie Donny für die Bereitung des Kaliums empfohlen hat. Der Natriumdampf verdichtet sich in dem sehr engen Raum, der durch die einander sehr genäherten Wände des metallischen Recipienten gebildet wird. Diese verengte Form ist insofern von Vortheil, als dadurch das verdichtete Natrium grösstentheils der Wirkung des Kohlenoxydgases entzogen wird, welches zu gleicher Zeit gebildet wird. Von Zeit zu Zeit schiebt ein Arbeiter mittelst eines eisernen Stabes das Metall in ein eisernes Gefäss. Es geht nur eine geringe Menge durch Verbrennung verloren; 9 Kg Soda liefern 1 Kg Natrium.

Zum Schluss einige Worte über die Darstellungskosten des Aluminiums, von dem im Jahre 1872 in der Fabrik zu Salindres 1800 Kg dargestellt wurden. Die folgenden Zahlen zeigen zu gleicher Zeit das Verhältniss, in welchem die Rohstoffe für jedes Kg Natrium, Doppelchlorid und Aluminium angewendet werden.

I. Fabrikation des Natriums.

Materialien, die für 1 Kg Natrium in Anwendung kommen			Kosten für 1 Kg Natrium
Soda	9·35 Kg	(100 Kg zu 32 Frcs.)	3 Frcs. 09 Cent.
Kohle	74·32 „	(100 „ „ 1·40 „)	1 „ 04 „
		Lohn	1 „ 73 „
		Unterhaltungskosten	5 „ 46 „
		Darstellungspreis des Natriums pro Kg	11 Frcs 32. Cent.

II. Fabrikation des Chloraluminium-Chlornatriums.

Angewendete Materialien[1]			Kosten für 1 Kg
Wasserfreie Thonerde	0·59 Kg	(100 Kg zu 86 Frcs.)	0·507 Frcs.
Braunstein.	3·74 „	(100 „ „ 14 „)	0·523 „
Salzsäure	15·72 „	(100 „ „ 3 „)	0·471 „
Kohle	25·78 „	(100 „ „ 1·40 „)	0·361 „
		Lohn	0·238 „
		Unterhaltungskosten . .	0·38 „
Darstellungspreis des Doppelchlorids pro Kg			2 Frcs. 48 Cent.

III. Fabrikation des Aluminiums.

Materialien für 1 Kg Aluminium			Kosten für 1 Kg
Natrium . . .	3·44 Kg	(1 Kg zu 11·32 Frcs.)	38 Frcs. 90 Cent.
Doppelchlorid .	10·04 „	(1 „ „ 2·48 „)	24 „ 90 „
Kryolith . . .	3·87 „	(100 „ „ 61 „)	2 „ 36 „
Kohle	29·17 „	(100 „ „ 1·40 „)	— „ 41 „
		Lohn	1 „ 80 „
		Unterhaltungskosten	— „ 88 „
Darstellungspreis des Aluminiums pro Kg			69 Frcs. 25 Cent.

Diese Kosten müssen um 10 p. C. für allgemeine Unkosten erhöht werden, wodurch sich der Preis des Kilogramms Aluminium auf ungefähr 80 Frcs. stellt. Man verkauft es zu 100 Frcs. Dieser hohe Preis, den zu erniedrigen keine grosse Aussicht vorhanden zu sein scheint, ist ein ernstliches Hinderniss der Verwendungen des Aluminiums, deren dies Metall so mancherlei finden könnte. Die Fabrikation der Bronze mit 90 p. C. Kupfer und 10 p. C. Aluminium hat seit einigen Jahren abgenommen. Heute machen die Optiker den meisten Gebrauch von dem Metall.

[1]) Das erforderliche Chlornatrium wird im Laufe des Fabrikationsprocesses selbst gewonnen. [R. B.]

Ueber den Kryolith von Grönland und die darauf gegründete Industrie.

Von **Alfred Benzon,**
Fabrikbesitzer in Kopenhagen.

Am Schlusse des vorigen Jahrhunderts hatte man in Ivitût, gelegen an der Arsukbucht in Südgrönland, ein eigenthümliches Mineral gefunden, welches Andrada, weil es dem Eise ähnlich sah, Eisstein oder Kryolith nannte. Eine chemische Untersuchung von Abildgaard zeigte, dass aus dem Mineral Fluorwasserstoffsäure, Thonerde und ein Alkali, welches für Kali gehalten wurde, zu erhalten sei. Klaproth wies nach, dass das Alkali Natron sei. Dies erregte in hohem Grade Aufmerksamkeit, da hiermit zum ersten Male Natron im Mineralreich gefunden worden war. Mehr als ein halbes Jahrhundert verstrich, bevor die Wissenschaft zeigte, welche grosse Bedeutung der Kryolith für die Industrie habe. Weitere Untersuchungen, namentlich von Vauquelin, Berzelius und Deville stellten die Zusammensetzung des Minerals als $Al_2Fl_6, 6\,NaFl$ fest.

Lange Zeit hindurch wusste man von den Eigenschaften des Kryoliths nur, dass es ein leicht schmelzbares Mineral sei, welches von Schwefelsäure unter Fluorwasserstoffentwickelung zersetzt werde. In den Jahren 1849 bis 1850 wies Julius Thomsen nach, dass der Kryolith mit Leichtigkeit durch Kalk und Kalksalze sowohl auf trocknem, als nassem Wege zersetzt werde. Auf dieser so spät erst gemachten Beobachtung beruht die ganze Kryolithindustrie.

Hr. Thomsen, zur Zeit Professor der Chemie in Kopenhagen, suchte nun seine Beobachtung technisch auszunutzen. Er erlangte für längere Zeit das Privilegium, Kryolith zu brechen und überall in Dänemark Natron und Thonerdepräparate daraus darzustellen. Für das Brechen und die Verschiffung in Fahrzeugen, welche dem „könig-

lichen Handel" gehörten, musste eine gewisse Abgabe entrichtet werden. So kamen nach Dänemark

im Jahre 1854:	56 Tonnen,	bezahlt	mit	3	Rigsdaler	48	Skill.	pr.	Tonne [1])
" " 1856:	37 "	"	"	4	"	60	"	"	"
" " 1857:	91 "	"	"	4	"	34	"	"	"

Die Schwierigkeit der Gewinnung in dem fernen nördlichen Lande geht daraus hervor, dass die eben genannten Summen nur Deckung für die Unkosten des Brechens und der Fahrt sind, die, weil viel zu niedrig berechnet, bald eine erhebliche Steigerung erfuhren.

Um für eine ausgedehnte Fabrikation das nöthige Material reichlich und regelmässig zu beschaffen, verband sich Hr. Thomsen mit Hrn. Howitz und Hrn. Etatsrath Tietgen. Diese durften gegen eine gewisse Abgabe Schiffe auf eigene Rechnung abschicken. Im Jahre 1856 ward ihr erstes Schiff, der Schooner „Sönderjylland" abgesandt und kehrte mit einer Ladung von 343 Tonnen heim, wofür als Abgabe 3 Rdlr. pr. Tonne erlegt wurde. Diese Kryolithladung wurde in der Fabrik von Th. Weber & Co. bei Hadersleben verarbeitet. Im folgenden Jahre brachte eine Fregatte 800 Tonnen nach Hause. Von diesen wurden als Abgabe 12 p. C. in natura erlegt. Bei der Versteigerung dieser 96 Tonnen durch den königl. Handel in Kopenhagen wurde ein Preis von 5 Rdlr. 38 Skill. pr. Tonne erzielt. Im Jahre 1858 wurden bereits $2359^{8}/_{11}$ Tonnen geholt und der Preis bei der Versteigerung stieg auf 14 Rdlr. 10 Skill. pr. Tonne.

Man hatte jetzt die Ueberzeugung erlangt, dass das Kryolithlager sehr reichhaltig sei, so dass es nicht so leicht zu erschöpfen sein würde. Es wurden daher von der Regierung einige Beschränkungen, welche der Gesellschaft auferlegt worden waren, aufgehoben. Dieselbe durfte so viel Kryolith holen, wie sie wollte, wogegen eine Abgabe von 12 p. C. des in Grönland verschifften Quantums zu entrichten war. Auch wurde anderen Gesellschaften die Kryolithgewinnung gestattet. So der Englisch - Grönländischen Minengesellschaft zu London, welche durch Hrn. Commerzienrath Lund zum Zweck der Ausbeutung der grönländischen Kupfererze gestiftet worden war, dabei aber nicht ihre Rechnung gefunden hatte. Ausserdem erhielt die Gesellschaft von Halberstadt & Co. und Puggaard & Co. in Kopenhagen Erlaubniss zur Kryolithgewinnung. Die Expeditionen dieser beiden Gesellschaften missglückten indess, namentlich weil auf den ihnen zugewiesenen Arealen der Kryolith so tief lag, dass ein Minenbetrieb sich nicht rentirte.

In Folge dessen wurde den Herren Thomsen und Howitz im September 1864 das ausschliessliche Recht gegeben, für eine Zeit von 20 Jahren (bis Ende 1884) bei Ivitut Kryolith zu brechen und zu verschiffen. Später wurde die an Thomsen und Howitz ertheilte Con-

[1]) Rigsdaler = 96 Skilling = 2·25 Rmk.

cession auf eine Interessentschaft unter dem Namen „Kryolithmine und Handels Selskabet" übertragen.

Diese historische Uebersicht sei mit einem Verzeichniss der bis jetzt von Ivitût verschifften Kryolithquantitäten geschlossen. Hier sind die Probesendungen (im Ganzen $184^1/_2$ Tonnen), welche die Schiffe des königl. Handels in den Jahren 1854, 1856 und 1857 hergebracht haben, nicht mit eingerechnet.

Jahr	1856	1857	1858	1859	1860 [1]
Schiffsladung in Tonnen .	343	800	$2\,359^3/_{11}$	$2\,788^4/_{11}$	$4\,820^8/_{11}$
Jahr	1861 [2]	1862 [3]	1863	1864 [5]	1865 [4]
Schiffsladung in Tonnen .	$7\,638^6/_{11}$	$11\,045^5/_{11}$	$5\,498^3/_{11}$	$4\,261^1/_{11}$	$19\,891^7/_{11}$
Jahr	1866 [5]	1867 [6]	1868 [7]	1869 [8]	1870 [9]
Schiffsladung in Tonnen .	$19\,852^4/_{11}$	$24\,908^8/_{11}$	$18\,890^2/_{11}$	$22\,846^{39}/_{44}$	$15\,522^6/_{11}$
Jahr	1871 [10]	1872 [11]	1873 [12]	—	—
Schiffsladung in Tonnen .	$21\,177^9/_{11}$	$26\,607^3/_4$	$17\,358^6/_{11}$	—	—

In Summa $226\,611^2/_{11}$ Tonnen, die als 265 Ladungen in 236 Schiffen abgeholt worden sind.

1) Im Jahre 1860 gingen zwei Schiffe unter.

2) Im Jahre 1861 ging ein Schiff unter.

3) Ein Dampfschiff machte zwei Reisen.

4) Vier Schiffe machten je zwei Reisen. Eine Ladung ging verloren.

5) Drei Schiffe unternahmen je zwei Reisen. Drei amerikanische gingen auf der Hinreise unter.

6) Sieben Schiffe machten je zwei Reisen. Zwei amerikanische gingen auf der Hinreise, eins auf der Rückreise unter.

7) Neun Schiffe machten je zwei Reisen.

8) Zwölf Schiffe machten je zwei Reisen. $172^1/_4$ Cubikfaden wurden nach Europa, $409^1/_2$ nach Amerika verschifft.

9) Sieben Schiffe fuhren je zweimal. $122^1/_4$ Cubikfaden nach Europa, 273 nach Amerika.

10) Sieben Schiffe fuhren je zweimal. $193^3/_4$ Cubikfaden nach Europa, $345^1/_2$ nach Amerika. Eine Bark ging unter.

11) Elf Schiffe à 2 Reisen; ein Schiff à 3 Reisen; $297^1/_4$ Cubikfaden nach Europa, $380^1/_4$ nach Amerika.

12) Neun Schiffe à 2 Reisen; $283^1/_4$ Cubikfaden nach Europa, $158^3/_4$ nach Amerika.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass, nachdem die Waare im Jahre 1865 auch nach Amerika Abgang fand, die Anzahl der Schiffe und Ladungen bedeutend zugenommen hat. Amerika ist für Doppelreisen viel günstiger gelegen, als Europa. Dagegen hat Amerika, welches in der Regel schlechte Schiffe aus Föhrenholz absandte, verhältnissmässig viel Schiffbrüche und Havarien erlitten, nämlich von 1865 bis 1871 sieben Schiffbrüche und zwei Havarien, während in derselben Zeit auf Europa nur ein Schiffbruch (1871) fällt.

Bemerkt sei noch, dass, wenn die dänische Tonne zu 6 Ctr. gerechnet wird, die Zahl von 1 359 667 $^1/_{11}$ Ctr. oder, da 20 Ctr. = 1 Ton, 68 000 Tons resultirt.

Man sieht ferner aus der Tabelle, dass Amerika, mit Ausnahme des Jahres 1873, bei weitem das Meiste der jährlichen Förderung erhalten hat. Dies hat seinen Grund darin, dass Amerika laut Contract jährlich 6000 Tons haben soll, während nach Europa nur 4000 Tons ausgeführt werden dürfen. Legt man diesen Umstand der Rechnung zu Grunde, so kommt man zu einer grösseren Zahl für die Kryolithausfuhr. Da Amerika in den neun Jahren seit 1865 jährlich 6000 Tons erhalten hat — mit Ausnahme des Jahres 1873, in dem es wegen ungünstiger Verschiffungsverhältnisse nur 2000 Tons bekommen hat — so folgt, dass nach Amerika 50 000 Tons und nach Europa in derselben Zeit 36 000 Tons verschifft worden sind. Rechnet man dazu die früheren Ausfuhren, so beläuft sich die Gesammtausfuhr von Kryolith auf über 100 000 Tons. Der Staat Dänemark hat hieraus eine Einnahme von mehr als $^1/_2$ Million Rigsdaler gezogen.

In Europa befinden sich vier Fabriken, welche behufs Verarbeitung des Kryoliths gegründet worden sind, nämlich:

1. Oeresund bei Kopenhagen, in Betrieb gesetzt seit Februar 1858;
2. die Harburger Alaunfabrik zu Harburg, seit ungefähr 1860 in Betrieb;
3. Goldenschmieden bei Deutsch-Lissa in Schlesien [1]);
4. Warschau, Fabrik von Hirschmann, Kijewski und Scholze;

während in Amerika nur eine Fabrik, die zu Natrona bei Pittsburgh in Pennsylvanien, seit 1866 in Betrieb ist, welche indess eine solche Ausdehnung hat, dass sie jährlich 6000 Tons Kryolith, also fast 50 p. C. mehr als die vier Fabriken in Europa zusammen, verarbeitet.

Hieran mögen sich einige Mittheilungen über die Localität des Kryoliths und seine Gewinnung schliessen.

Ivitût (auch Ivigktût, Iviktout, Ivikaet, Ivigtok, Evigtok geschrieben) liegt in einem Thale auf der Südseite der Arsuk (auch Arsut, Arktut, Arksuk) Bucht, 61° 12^m nördl. B. und 48° 10^m westl. L.

Die Arsukbucht ist durch hohe Berginseln von der offenen See

---

[1]) Diese Fabrik verarbeitet jetzt Bauxit anstatt des Kryoliths. R. B.

fast abgeschlossen. Die von Gebirgen begrenzte unregelmässige Gestalt der Bucht bewirkt, dass die Temperatur hier verhältnissmässig milde und die Macht der Stürme nur gering ist. Indessen tritt der Südostwind bisweilen mit orkanartiger Heftigkeit auf.

Das Pflanzenleben ist in den drei Sommermonaten für Grönland ungewöhnlich üppig. Der Ort Ivitut verdankt diesem Umstand seinen Namen; das genannte Wort bedeutet im Grönländischen „ein grasreicher Ort". Hinter den Kryolithschachten fliessen die durch das Schmelzen des Schnees gebildeten Gebirgsbäche, die sich zu zwei Flüssen vereinigen, welche, umgeben von einem üppigen Weidengehölz, das Thal durchschlängeln. Der Wald, welcher ungefähr $1/4$ Quadratmeile bedeckt, besteht hauptsächlich aus *Salix glauca* (*Oppik sërssok* oder *Orpirk soak*, d. h. ein hoher Baum), untermischt mit der kleineren *Salix arctica* (*Orpik*, d. i. ein Baum, der auf seiner Wurzel steht), hier und da mit dem grönländischen Vogelbeerbaum (*Pirus americana*) und „*Qvaner*" (*Archangelica off.*), deren aromatische Blattstiele von Eingeborenen und Europäern gern genossen werden.

Der Erdboden ist ferner reichlicher mit einem grünen Grasteppich bedeckt, als es sonst in Grönland der Fall ist. Auch Blumen, wie die Kreuzblume, der Löwenzahn und andere Compositeen, der Steinbrech, Ranunkeln, Potentillen und andere zum Geschlecht der Rosen gehörende Blumen, ferner Rumexarten schmücken ihn. Aber auch hier findet man, wie in dem übrigen Grönland, besonders am Fuss der 800 bis 1200 Fuss hohen Gebirge, die Rauschbeere (*Empetrum nigrum*), Heidelbeere (*Vaccinium pubescens*), Wachholder (*Juniperus nana*) u. a. m. in Verbindung mit der Zwergbirke (*Betula nana*), der Zwergweide (*Salix herbacea*) und dergleichen.

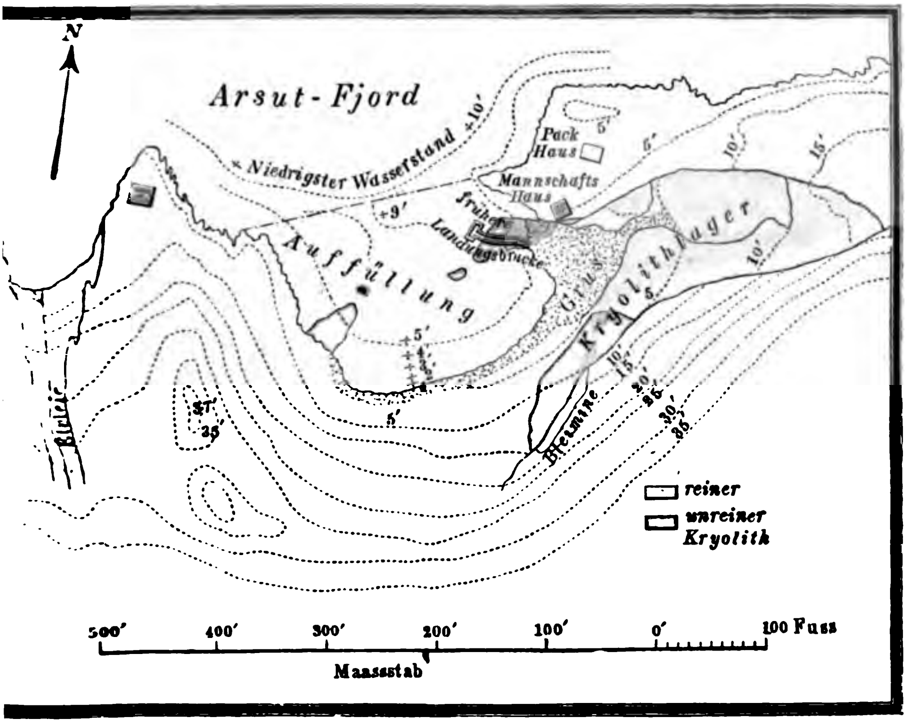
Das Thierleben ist gleichfalls reichhaltig vertreten. Am Fusse und in den Klüften der Berge sind Schneehühner (*Tetrao Reinhardti*), Schneehasen (*Lepus glacialis*), Bergfüchse (*Vulpes lagopus*) häufig, während die Klippen am Meere mit Möven, „Ritten" oder „Tatteratten" (*Larus tridactylus*), Lummen (*Uria Brünichii*), Tordalken (*Alca torda*) und anderen Schwimmvögeln besetzt sind. Namentlich überwintern hier auch Eidergänse. In der See werden verschiedene Arten von Seethieren gefangen, besonders der kleine fette „*Angmansak*" (*Mallotus arcticus*), der sich hier in solcher Menge einfindet, dass das Wasser oft fast schwarz davon erscheint. Auch der grönländische Dorsch, „*Ovak*" (*Gadus Ovak*), wird in grosser Menge gefangen. Eine wahre Landplage bildet die unzählige Menge Mücken, die namentlich zur Mittagszeit so lästig sind, dass man, um sich ihrer einigermaassen zu erwehren, einen Schleier vor dem Gesicht tragen muss. Von Hausthieren gedeihen der Hund, die Ziege und das Schwein.

Der Ort war früher unbewohnt und wurde nur im Sommer von Grönländern besucht, welche dort „Angmansaker" zum Wintervorrath

fingen. Kryolith wurde von ihnen theils als Baumaterial benutzt, theils — ebenso wie in Nordgrönland Dolomit, Kalkspath und ähnliche leicht zerreibliche Mineralien — dazu, um pulverisirt zum Schnupftaback hinzugemischt zu werden; ja, wenn ihnen Taback zum Mischen fehlte, begnügten sie sich mit Kryolithpulver allein.

Bei Ivitût war ursprünglich eine kleine seichte Bucht. Diese ist jetzt mit Abfällen aus den Brüchen, wie Quarz-Eisenkies, unreinem Kryolith u. s. w., angefüllt und wird jetzt als Stapelplatz benutzt, von wo aus der Kryolith verladen wird. Beifolgende kleine Karte, giebt einen Ueberblick über die geographische Lage des Kryolithlagers. Die Kryolith-

Karte Nr. I. Situationsplan des Kryoliths bei Ivitût.



Nach Karten von J. Jacobsen in „Et Aar i Grönland" und königl. grönl. Handelskarten, gez. von R. B.

. . . Die Curven bezeichnen die Höhen über (÷ unter) dem höchsten Wasserstand in Fuss.

schicht verlief anfänglich in die Bucht, ist aber jetzt durch die Auffüllung von dem Meere getrennt. Der Kryolith, der sich unter Wasser befand, war nicht rein, sondern untermengt mit Quarz, Eisenkies u. s. w.

Nach Osten zu tritt dagegen der Kryolith rein weiss auf und nimmt hier einen Flächenraum von einigen tausend Quadratfuss ein. Die Schicht zieht sich noch nach Südosten, bis an ihre Begrenzung vom „Fjeld“ (Granit und Gneis), womit sie, einen Winkel von 40° bis 60° bildend, zusammenstösst.

Der reine weisse Kryolith wird seltener, je tiefer man kommt; man stösst dann auf den „schwarzen“ — eigentlich blaugrauen — etwas durchscheinenden sowie auch auf den „unreinen“ Kryolith. Das Mineral ist in geschichteten Blöcken abgelagert; die Schichten sind von Spalten durchfurcht, in denen ein dünner Ueberzug einer Eisenverbindung die Schichten von einander trennt.

Das zu Tage liegende Kryolithlager erstreckt sich von Osten nach Westen ungefähr fünf Mal weiter, als von Süden nach Norden [1]). Es erhebt sich nur unbedeutend über die Meeresfläche, ja liegt an einzelnen Stellen bei hohem Wasserstand unter derselben. Die Schicht ist in früheren Zeiten wahrscheinlich höher gewesen und hat sich weiter in das Gebirge erstreckt, denn man hat an einem 8 Fuss höher gelegenen Punkte im Süden einen isolirten Kryolithblock im Gneis eingelagert gefunden.

Wenn der Kryolith mehr als 20 p. C. fremder Beimengungen enthält, so wird er als Abfall angesehen, da es sich dann nicht lohnt, ihn zu verschiffen. Die verschiedenartigen Beimengungen stehen mit den umgebenden Gebirgsarten und Mineralien in Zusammenhang [2]). Die vorherrschende Gebirgsart ist hier wie im übrigen Südgrönland hauptsächlich Granit-Gneis, der grosse Aehnlichkeit mit dem skandinavischen hat, weil wie bei diesem bald Uebergänge vom Granit zu Gneis, bald von diesem wieder zu Glimmerschiefer und Chloritschiefer, mitunter auch zu Hornblendeschiefer stattfinden. Der „Fjeld“ (die technische Benennung der Gebirgsart) steht bei Ivitût dem Gneis näher.

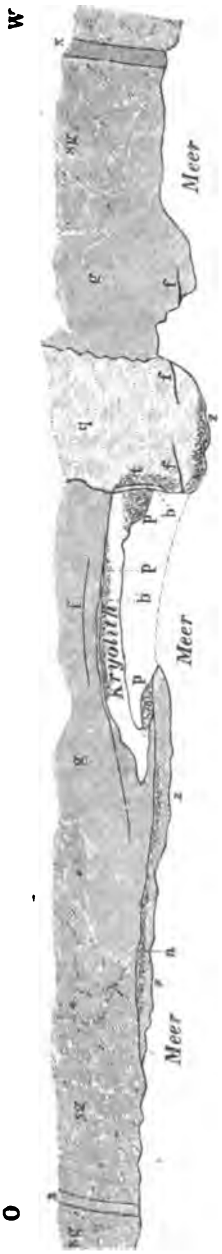
Den Kryolith und die denselben begleitenden Mineralien findet man innerhalb zweier Trappgänge. Beifolgende kleine Skizze nach Tayler giebt eine Uebersicht der geognostischen Verhältnisse.

---

[1]) Hoff giebt an, dasselbe sei circa 150 Ellen lang und 30 Ellen breit. Tayler sagt: 300 Fuss Länge und 80 Fuss Breite. Nach Thomsen enthält es einige tausend Quadratellen, nach Bohn 30 000 Quadratfuss. [2]) Giesecke, „Bericht einer mineralogischen Reise in Grönland 1806 bis 1813.“ In Form eines Tagebuchs. Das Manuscript befindet sich im Archiv des „königl. grönl. Handels“ in Kopenhagen. Gieseke, „Greenland“. In der Edinburgh Encyclopaedia 1861. Th. Hoff, „Om Tinstenes Forekomst ved Ivikaet ved Arsut Fjord i Syd Grönland“. Aus „Videnskabelige Meddelelser fra den naturhistoriske Forening i Kjöbenhavn“ 1854. J. W. Tayler, „On the Cryolite of Evigtok, Greenland.“ Aus „Proceedings of the geolog. Society.“ Jan. 1856. H. Reum, Grönland geographisk und statistisk beskreven. Kjöbenhavn 1857. J. Thomsen, „Nogle Meddelelser angaaende Kryolithindustrieen.“ In Thomsen's Tidskrift for Physik und Chemie. Kjöbenhavn 1862.

Der westliche Trappgang ist in geblättertem Gneis und Hornblendeschiefer gelagert.

Karte Nr. II. Grundriss des Kryolithlagers bei Ivitût.



Nach J. W. Tayler in „Proceedings of the Geological Society" 1866, p. 141, gez. von B. B.

g, g Granit-Gneis mit Quarzadern.
sg, sg Gneisschiefer und Hornblendeschiefer.
X, X Trappgänge.
q Quarzfels mit Feldspath, Kryolith und Eisen-; Zinn-, Blei-, Zink- etc. Erzen.
f, f Flussspath.

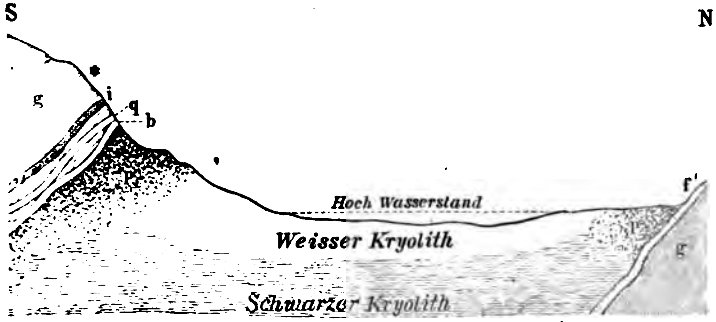
a Arsenkies.
z, z Zinnstein.
p, p Schwefel- und Kupferkies, Bleiglanz, Blende.
b, b Bleiglanz.
t Tantalit.

Der Gneis verliert allmälig seine blätterige Structur, welche in der Nähe der Kryolithschicht granitähnlich wird und zahlreiche Spuren von Metallerzen enthält. Bevor man zum Kryolith gelangt, stösst man auf eine breite Ader von Quarz und Feldspath. Diese Mineralien finden sich in grossen Krystallen vor; der Quarz ist aber in der Regel undurchsichtig. Dieser Gang wird nach verschiedenen Richtungen hin von Kryolithadern durchkreuzt, die von der eigentlichen Schicht isolirt sind. In diesen Adern wie in der umgebenden Masse findet man häufig Krystalle von Columbit, Zinnstein, Blende, Molybdänglanz, viel Bleiglanz, Eisenspath, Kupferkies, Schwefelkies und Arsenkies. An einigen Stellen trifft man Kaolin, Zinnsteinkrystalle und Eisencarbonat an. In einer der Höhlen ist eine grosse Ader von Arsenkies und purpurrothem Flussspath, den man auch als blauen Ueberzug auf den Spaltungsflächen des Granits und Feldspaths antrifft; ferner findet man ihn auch in einem weichen, thonartigen Mineral (Nakrit?). Weiter ist hier eine grosse Ader von schwarzem Kryolith, die auch Kupferkies, Schwefelkies und rothen Feldspath enthält. Der Feldspath ist oft verwittert und stark gespalten; es scheint, als ob sich beim Durchsickern des Wassers durch die Spalten ein eigenthümliches, weiches, steinmarkartiges, weissgelbes Mineral (Nakrit?), vermuthlich ein Zersetzungsproduct des Feldspaths gebildet hat. In den verwitterten Feldspath hinein schiebt sich eine Schicht von feingekörntem Bleiglanz untermengt mit Feldspath, Arsenkies und Schwefelkies, wodurch die Verwitterung dieses Theiles der Schicht sehr beschleunigt worden ist, der Bleiglanz ist sogar stellenweise in Bleisulfat umgewandelt, und die ganze Schicht ist mit Eisenocker bedeckt. Der feingekörnte Bleiglanz geht allmälig in grobkörnigen, krystallinisch-blättrigen über, worin sich amorpher Kupferkies und grosse Krystalle von Spatheisenstein finden. An der Grenze trifft man auf Quarz in oft grossen Krystallen. Nach dem Quarz-Feldspath-Gang folgt der mehr granitartige Gneis, worin sich die eigentliche Kryolithschicht findet. Der Gneis verliert allmälig seinen granitartigen Charakter, bis er bei dem östlichen Trappgang wieder in demselben weichen Zustand erscheint, wie bei dem westlichen.

Betrachten wir einen Durchschnitt (Karte III. a. f. S.), so sehen wir den Kryolith ein Lager bilden parallel mit den Schichten, sich schwach gegen Süden abdachend und sich von Osten nach Westen erstreckend. In dem höheren südlichen Gneisgebirge, ungefähr 2 Fuss vom Kryolith, läuft parallel und in gleicher Tiefe mit diesem eine Eisenspathader, weiter nach unten eine Ader von matten Quarzkrystallen. Demnächst folgt eine Ader von silberhaltigem Bleiglanz, die sich stellenweise einige Fuss tief in den Kryolith hineinschlängelt, aber nie den Gneis erreicht. Diese Ader suchte früher die oben erwähnte Englisch-Grönländische Minengesellschaft auszubeuten. Die Erze enthalten nach

Tayler $83^1/_2$ p. C. Blei und 45 Unzen Silber pr. Ton; nach Hagemann 5 pro Mille Silber. Der Kryolith ist anfangs mit Bleiglanz, Kupferkies und Eisenspath untermengt, danach aber ist er völlig rein, von mattweissem Aussehen, mit Ausnahme des Ockerüberzugs, den der verwitterte Eisenspath durch Beihülfe des Wassers in den Spalten abgelagert hat.

Karte Nr. III. Verticaldurchschnitt des Kryolithlagers.



Nach J. W. Tayler in „Proceedings of the Geological Society" 1866, p. 141, gez. von B. B.

g, g Gneis.
i Spatheisenstein.
q Quarzader.
b Silberhaltiger Bleiglanz.
p, p Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Spatheisenstein im Kryolith eingemengt.
f Flussspath.
* Punkt, an dem ein einzelner Kryolithblock gefunden wurde.

Die Breite des Kryolithlagers ist ungefähr 80 Fuss.

Es findet sich in dem Kryolith eine Ader von dunkelpurpurfarbigem Flussspath; auch Kalkspath ist hier und da vorhanden, und die Oberfläche des Kryoliths ist zum grossen Theil mit einer Thon- und Sandlage bedeckt. Zwischen dem Thon und dem Kryolith sowie in mehreren Vertiefungen befinden sich verschiedene Mineralien, Zersetzungsproducte des letzteren. Etwa 10 Fuss unter der Oberfläche scheint der Kryolith am reinsten zu sein. Nach und nach wird er compacter, etwas durchscheinend, dunkler grau mit einem Stich ins Bläuliche, bis er in einer Tiefe von 15 Fuss sehr dunkel und noch tiefer fast schwarz wird. Der schwarze Kryolith verliert in der Rothglühhitze ungefähr 1 p. C. Feuchtigkeit und theilweise seine Festigkeit, er wird matter und ganz weiss wie der Kryolith von der Oberfläche. Tayler schliesst hieraus, dass aller Kryolith ursprünglich schwarz gewesen sei.

In den tiefer gelegenen Schichten, namentlich in der Nähe der Vertiefungen, hat man mittlerweile sehr durchscheinenden, weissen Kryolith angetroffen. An den Wänden dieser Vertiefungen sind sehr schöne, farblose, triklinische Kryolithkrystalle gefunden worden. In diesen Vertiefungen, die oft senkrechte Röhren bilden, findet man die meisten Zersetzungsmineralien des Kryoliths. Sie bestehen aus verschiedenen Verbindungen des Fluoraluminiums, Fluorcalciums und Fluornatriums. Mitunter enthalten sie Kieselsäure. Es gehören dahin: Thomsenolith, Pachnolith, Hagemannit, Arksutit, Gaearksutit. Letzteres Mineral besteht aus Fluoraluminium und Fluorcalcium; es bildet zwischen dem Thon und der Kryolithschicht eine 1 bis 2 Zoll dicke, weisse Masse, die in feuchtem Zustande stark durchscheinend und gelatinös ist, weshalb sie von den Arbeitern „Seife" genannt und auch als solche benutzt wird.

Die überwiegende Menge Kryolith, die verarbeitet wird, enthält 10 bis 20 p.C. fremde Beimengungen. Bei einem grösseren Procentgehalt wird er als Abfall betrachtet. Die wichtigsten Beimengungen sind: Quarz, Eisenspath, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies, Kalkspath und Flussspath.

Der Kryolith wird hauptsächlich in einem offenen 30 000 Quadratfuss haltenden Schacht in einer Tiefe von 40 Fuss unter dem Meeresniveau bei hohem Wasserstande gewonnen. Die Arbeitszeit in diesem Schacht dauert von April bis Ende December. In der Zwischenzeit wird in einem geschlossenen Schacht von 200 Quadratfuss Durchschnitt in einer Tiefe von 100 Fuss, sowie in einem Stollen, der fast wagerecht in das Gebirge gehauen ist, gearbeitet. Bis jetzt ist die Kryolithschicht nirgends durchbrochen.

Wasser und Kälte sind die Hauptfeinde der Arbeit im offenen Schacht. Das Wasser, welches sich während des Sommers im Schacht sammelt, ist nicht allein Regen- und Gebirgswasser, welches durch die in Folge des Frostes gesprengte („verfaulte") Oberfläche sickert, sondern auch Seewasser, welches bei hoher Fluth, namentlich Springfluth, sich einen Weg durch das zum Anfüllen der Bucht benutzte Material zum Schacht bahnt. Die Kälte verwandelt alsbald das sich allmälig ansammelnde Wasser in Eis, welches vereint mit Schnee eine compacte Masse bildet, die bald den ganzen Schacht ausfüllt, und deren Fortschaffung mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft ist. Um dies zu vermeiden, hat man eine kleine Schleuse erbaut, deren Sohle 4½ Fuss unter dem Wasserspiegel bei hohem Wasserstand liegt, und durch welche im Winter der Schacht mit einem Male mit Wasser angefüllt wird. Dadurch wird das Gefrieren bis auf den Grund verhindert. Im Winter 1870/71, als der höchste Kältegrad 19·5° C. betrug, war das Eis mitten auf dem Schacht nur 18 bis 20 Zoll dick. Im Frühling wird geeist und das Wasser durch Dampfkraft ausgepumpt. Im Gan-

zen arbeiten fünf Dampfmaschinen. Die Steinkohlen sind verhältnissmässig billig, weil die Schiffe dieselben als Ballast mitbringen. Die Zeit des Verschiffens ist von April bis October.

Die Arbeiten zerfallen in vier Theile: das Sprengen, das Sortiren, das Transportiren nach dem Stapelplatze und das Stapeln. Zum Sprengen wird Sprengpulver benutzt. Die Bohrlöcher, welche schräg angelegt werden, um weniger Sprengsatz zu gebrauchen, sind von 1 bis 6, gewöhnlich 3 Fuss Tiefe. In den besten Arbeitsmonaten, Juni und Juli, werden monatlich 700 Pfd. Pulver verbraucht; man rechnet 1 Pfd. für jede Mine, durch welche durchschnittlich 60 Kubikfuss Kryolith losgesprengt werden, wovon $^1/_3$ bis $^1/_2$ Abfall ist. Ein Paar Minirer kann im Laufe eines Arbeitstages von 10 Stunden vier Minen von 3 bis 4 Fuss bohren und sprengen.

Zum Zerkleinern und Sortiren bedient man sich grosser Hämmer (Mukkert) und Spalthämmer; alsdann befördert man den Kryolith auf Karren zu einem Schienenwege, wo er auf Wagen, die etwa 4700 Pfd. halten, geladen wird. Diese werden sodann durch Dampfkraft eine Schrägbahn hinauf befördert, von wo sie durch Arbeiter nach dem Stapelplatz geschafft werden.

In dem geschlossenen Schacht sind sowohl die Wände wie der Boden Kryolith. Es wird besonders in die Tiefe gearbeitet. Durch eine Dampfmaschine wird das Aufwinden und die Erneuerung der Luft besorgt.

In dem Stollen findet sich der Kryolith nur in Knollen, welche ausgesprengt werden. In mineralogischer Beziehung ist diese Ader von Interesse, weil hier fast alle Ivitût-Mineralien vorkommen. Man arbeitet überall mit gewöhnlichen Oellampen, da keine schlagenden Wetter zu fürchten sind.

Die Arbeiterzahl beläuft sich jetzt auf ungefähr 150 im Sommer und 30 bis 50 im Winter. Dazu kommt noch der Stab, der aus einem Director, einem Assistenten, einem Arzte, einem Maschinenmeister, einem Magazinverwalter, sowie aus dem von der Regierung angestellten Controleur besteht.

Die Gebäude sind wegen der hier eigenthümlichen, heftigen, lauen Südoststürme nur einstöckig. Die Maschinengebäude und Werkstätten liegen zwischen dem Stapelplatze und dem Schacht; die Wohnungen meistens östlich und westlich von diesem. Hier befinden sich ferner eine Dampfküche, eine Bäckerei, eine Brauerei, ein grosser Schweinestall und, der Feuersgefahr wegen, in einiger Entfernung im Thale, drei Pulvermagazine und ein Haus zum Aufbewahren von Zündmaterialien. Neben der Wohnung des Directors liegt ein kleiner Garten, ein anderer weiter im Thal; in letzterem besonders gedeihen trefflich allerhand Küchengewächse.

Verarbeitung des Kryoliths.

Der Kryolith wird in der Fabrik Oeresund auf Mühlen mittelst Kantläufern fein vermahlen, gesiebt und sorgfältig mit geschlämmter, gut getrockneter und gesiebter Kreide vermischt. Die Grösse des Kreidezusatzes hängt von der Reinheit des Kryoliths ab. Man nimmt jetzt, da derselbe gewöhnlich 84 bis 88 Proc. reinen Kryolith enthält, etwa $1^1/_2$ Mal so viel Kreide. Man verwendet dort das Material der Kreidefelsen von Stevns an der Ostküste Seelands (Stevns Klint).

Das Gemisch der beiden Stoffe wurde früher für sich geglüht. Dabei war es aber trotz der feinsten Pulverisirung und der sorgfältigsten Mischung nicht zu vermeiden, dass Theile des Kryoliths von dem gebildeten Natronaluminat umschlossen wurden und so der Zersetzung entgingen, wodurch die Ausbeute natürlich nicht unbedeutend verringert wurde. Erst vor wenigen Jahren ist es den Herren Hagemann und Jörgensen nach mehrjährigen Versuchen gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, bei welcher ein solcher Verlust nicht stattfindet. Die Reaction zwischen Kryolith und Kreide ist die folgende:

$$Al_2Fl_6, 6\,NaFl + 6\,CaCO_3 = Al_2O_3, 3\,Na_2O + 6\,CaFl_2 + 6\,CO_2$$

Thonerde-Natron ist das nützliche Product, während Fluorcalcium als Abfall angesehen wurde. Eben diesen suchten die Genannten zu verwenden, indem sie das Gemisch von Kryolith und Kreide sorgfältig mit einer entsprechenden Menge Abfall (Flussspath) vermischten. Dies verursachte nicht unbedeutende Unkosten, da die Anzahl der Oefen verdoppelt werden musste; die Ausbeute stieg aber von 12 bis 13. Proc. Thonerde und 60 Proc. Soda auf 18 resp. 68 bis 70 Proc., wodurch Mühe und Kosten reichlich ersetzt wurden.

Von grosser Wichtigkeit ist es, dass das Gemisch einer gleichmässigen Rothglühhitze ausgesetzt wird, welche stark genug ist, das Zusammensintern und die chemische Zersetzung zu bewirken, aber nicht so stark, dass die Masse schmilzt, wodurch die Zersetzung theilweise verhindert und das Auslaugen erschwert werden würde. Es hat sich herausgestellt, dass ein gewöhnlicher Flammofen nicht benutzt werden kann, weil die Temperatur nicht gleichmässig genug über die ganze Herdfläche vertheilt werden kann. An einer Stelle ist die Hitze so intensiv, dass die Masse schmilzt, während sie an einer anderen nicht stark genug ist, um die chemische Zersetzung hervorzurufen. Beim Umrühren wird alsdann viel Kryolith von der geschmolzenen Masse eingehüllt und so vor der Zersetzung geschützt. Hr. Thomsen hat deshalb einen Flammofen construirt mit combinirter, directer und indirecter Erwärmung des Herdes. Der Ofen ist aus dünnen, feuerfesten Fliessen hergerichtet, die auf gemauerten Pfeilern ruhen. Er hat zwei Feuerherde; die Flamme der einen Feuerung bestreicht den Herd von

unten, während die der anderen Feuerung, welche am entgegengesetzten Ende des Ofens angebracht ist, vereint mit der Flamme der ersten Feuerung den Herd von oben erwärmt. Die entgegengesetzte Lage der Feuerungen bewirkt, dass der Rauch aufgezehrt wird und eine gleichmässige Erwärmung des ganzen Herdes stattfindet. Dadurch, dass die Flamme nach Passirung des Herdes auch über das Gewölbe des Ofens streicht, wird die Abkühlung desselben verhindert. Die Länge des Ofens beträgt etwa 13 bis 15 Fuss und dessen Breite 8 Fuss, welches also die Spannweite des Bogens ist, während die Krümmung desselben nur 12 Fuss beträgt. Ein Ofen hat nach sechsmonatlicher Benutzung, bei der 23 000 Centner des Gemisches geglüht wurden, keiner Reparatur bedurft. Der Verbrauch an Heizmaterial beläuft sich auf $^1/_8$ der Mischung.

Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, wobei Natriumaluminat in Lösung geht, während Fluorcalcium ungelöst zurückbleibt. Das Auslaugen geschieht durch Deplacement in conischen hölzernen Behältern mit Doppelboden; bei richtigem Verfahren hat die Lauge eine Stärke von ungefähr 33° B.

Die Kohlensäure, mit der die Natriumaluminatlösung gefällt wird, erzeugt man in einem Kryolithofen durch Verbrennung von Cinders. Man muss sich beim Einleiten derselben vor einer Uebersättigung hüten, da Natriumbicarbonat die Klärung sehr hindert. Nachdem die Thonerde sich abgelagert hat, wird die klare Sodalösung durch die nicht verbrauchte Wärme der Glühöfen eingeengt. Wenn dann die concentrirte Lauge 8 bis 10 Tage der Ruhe überlassen ist, krystallisirt die Soda grösstentheils aus, welche dann, von der Mutterlauge befreit und getrocknet, gangbare Handelswaare bildet.

Die leicht verwitternden Krystalle der reinen Soda waren keine beliebte Handelswaare, weshalb man sie anfangs, als man reinen Kryolith verarbeitete, durch Zusatz von schwefelsaurem Natrium dem englischen Fabrikate ähnlich machen musste. Später, als weniger reiner Kryolith verarbeitet wurde, bildete sich durch Oxydation der beigemengten Schwefelmetalle (Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies) eine hinreichende Menge Schwefelsäure.

Der aus der Lauge gefällte Niederschlag ist nicht reine Thonerde, sondern eine constante Verbindung von Thonerde, Natron, Kohlensäure und Wasser, bestehend aus:

45	Proc.	Thonerde,
20	„	Natriumcarbonat,
35	„	Wasser.

Einen feinkörnigen Bodensatz bildend scheidet er sich leicht aus der Sodalauge ab.

Die Natriumverbindung kann von der Thonerde nur durch langdauerndes Auswaschen mit kochendem Wasser vollständig getrennt

werden, wobei die Thonerde gallertartig wird. Diese Operation wird indess nicht vorgenommen, sondern die Thonerde wird, nur von der anhaftenden Lauge befreit, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und sodann zur Klärung einige Zeit der Ruhe überlassen. Die klare Lösung wird zur Syrupsconsistenz eingedampft und in Formen gegossen, in welchen sie zu Platten von porcellanartigem Aussehen erstarrt. Dies ist der „concentrirte Alaun“ des Handels.

Die Thonerde enthält, weil sie in Natriumhydrat gelöst war, nur Spuren von Eisen (0·01 Proc.). Das Präparat enthält auch keine freie Schwefelsäure. Es wird in verschiedenen Qualitäten mit einem Thonerdegehalt von 12 bis 20 Proc. dargestellt. Nur die letztere Sorte, welche allein aus Kryolith gewonnen werden kann, ist so porös zu erhalten, dass sie leicht aufgelöst werden kann. Die Nachfrage nach diesem Präparat, welches man in den letzten Jahren in Oeresund ausschliesslich dargestellt hat, ist grösser als die Gewinnung.

Die Fabrik verarbeitet jährlich 40 000 Centner Kryolith, dessen Werth in den nordeuropäischen Häfen zu 3 bis $3^1/_2$ Rigsdaler pro Centner zu veranschlagen ist. Die Concurrenz mit der billigeren Kochsalzsoda sowie mit den Thonerdepräparaten aus Bauxit hat natürlich ihre Wirkung auf die Fabrik ausgeübt, welche ausser Thonerdesulfat etc., krystallisirter und calcinirter Soda auch Natriumbicarbonat, kaustisches Natron sowie ihren eigenen Bedarf an Schwefelsäure fabricirt.

Ferner ist es gelungen, Verwendung für den Flussspathabfall zu finden, nicht nur, wie oben erwähnt, als Zusatz zu der Mischung von Kryolith und Kreide, sondern auch zur Fabrikation von Glas sowie von Email für Steingut und Thonwaaren.

Der Abfallflussspath besteht nach Hrn. Hagemann[1]) aus:

Fluorcalcium	62·01	Proc.
Calciumcarbonat	11·89	„
Kalk	5·62	„
Kaliumcarbonat	0·37	„
Natriumcarbonat	3·94	„
Magnesia	0·93	„
Kieselsäure	3·78	„
Eisenoxyd	5·00	„
Thonerde	5·00	„
Wasser	1·45	„

Anfangs fand er in der Glasfabrikation nur als Flussmittel Verwendung. Es stellte sich aber bald heraus, dass seine Anwendung nicht nur insofern vortheilhaft war, als der Glassatz leichter schmelzbar wurde,

1) Hagemann, „Om Fluor Forbindelsernes Betydning for Glasindustrien“ in Tidskrift for anwendt Chemi. 5. Jahrg. 1874, 353.

sondern auch weil ein besser geschmolzenes und viel stärkeres Glas erzielt wurde. Das Glas vertrug dabei auch einen grösseren Zusatz von Kalk, wodurch ebenfalls seine Stärke erhöht wurde. Wegen seines Eisengehaltes lässt der Abfall sich nur als Zusatz zu Bouteillenglas verwenden.

Die Entwickelung von Fluorsiliciumgas, welches den Ofen angreift, gestattet eine Verwendung in nur geringer Menge. In der Glashütte zu Kastrop bei Kopenhagen setzt man dem gewöhnlichen Feldspathsatz 6 p.C. zu. Die Glashütte „Lilliedal's Actie-Bolag" in Schweden verwendet 9 p.C. Man kann bis zu 20 p.C. gehen. Eine Analyse des Glases aus der schwedischen Fabrik zeigt, dass dasselbe Fluor im Betrage von 1·75 p.C. enthält. In 9 p.C. Flussspath sind 2·7 p.C. Fluor enthalten; es hat sich also ungefähr 1 p.C. verflüchtigt, während der Rest in die Glasmasse aufgenommen worden ist, die dadurch stärker und schöner geworden ist.

Auf Steingut und Thonwaaren erhält man mittelst des Abfallflussspathes ein hübsches weisses, ins Blaue spielendes Email.

Auch in Amerika hat man Kryolith in der Glasfabrikation verwendet. In Philadelphia ist ein grösseres Unternehmen, „*the hot cast Porcelain Company*", auf dies Rohproduct basirt [1]). Man stellt daselbst theils ein milchweisses etwas durchscheinendes Glas aus reinem Kryolith dar, theils ein gleichmässig gefärbtes oder marmorirtes undurchsichtiges Glas, wozu man unreinen Kryolith benutzt. Der Satz für weisses Milchglas ist folgender: 1 Theil Zinkoxyd, 4 Theile Kryolith und 10 Theile Sand werden in gewöhnlichen Töpfen aus Pfeifenthon geschmolzen, wobei eine starke Entwickelung von Fluorsilicium statthat [2]). Der Pfeifenthon wird jedoch nicht stark davon angegriffen. Die Entwickelung hält während der ganzen Schmelzung an, ja noch während der Verarbeitung in geringem Maasse. Das Glas besitzt eine bedeutende Härte und Widerstandsfähigkeit; es wird selbst als Pulver von starken Säuren nicht angegriffen. Nach einer Analyse des Hrn. Hagemann ist die Zusammensetzung die folgende:

---

[1]) In böhmischen und schlesischen Glasfabriken wurde schon einige Jahre früher als in Amerika Kryolith zur Erzeugung eines dem *hot cast porcelain* ähnlichen Glases verwendet, welches unter dem Namen „Milchglascomposition" im Handel ist. (Vergl. P. Weiskopf, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 180; Deutsche Industriezeitg. 1868, 318; Wagn. Jahresber. 1868, 371.) R. B.

[2]) Eine Verwerthung des bei der Kryolithschmelze als Nebenproduct auftretenden Fluorsiliciums zur Erzeugung der für die Technik so überaus nützlichen Kieselfluorwasserstoffsäure (vergl. S. 315 f. dieses Berichtes) scheint noch nicht unternommen worden zu sein. R. B.

Zinkoxyd	6·50 p. C.
Kieselsäure	63·40 „
Thonerde	3·67 „
Natron	5·85 „
Eisenoxyd und Manganoxyd	4·40 „
Unzersetzter Kryolith . .	15·14 „

(nach zwei Fluorbestimmungen)[1].

Die Eigenschaften des Glases beruhen wahrscheinlich auf dem Vorhandensein des unzersetzten Kryoliths; denn Glas von obiger Zusammensetzung, jedoch ohne Zusatz von Fluorverbindung, wird durchsichtig und nicht gefärbt. Glas mit einem geringen Zusatz von Kryolith zeigt in hohem Grade die durchscheinende milchweisse Farbe, Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Stärke. Bei grösserem Zusatz wird es opalisirend; mit noch mehr Kryolith undurchsichtig und porzellanartig.

---

[1]) Die Zahlen, welche Hr. Benrath über die Zusammensetzung des Kryolithglases der American hot cast porcelain Company angiebt, stimmen mit den obigen nicht überein. Er hat 10·99 p. C. Thonerde, 67·07 p. C. Kieselsäure, 19·83 p. C. Natron, gar kein Zinkoxyd gefunden (Dingl. pol. J. CXCII, 239; Wagn. Jahresber. 1869, 329). Eine von Herrn C. P. Williams in Philadelphia ausgeführte Analyse stimmt indess merklich mit der im Text mitgetheilten überein. (Chem. News 1869, 23; Dingl. pol. J. CXCII. 412; Wagn. Jahresber. 1869, 331). R. B.

Anerkennungen für Aluminiumpräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

Belgien.

LAMINNE, DE	*Lüttich*	[66]	Alaun, Thonerde, Kohlenschiefer.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

CHEMISCHE FABRIK GOLDSCHMIEDEN	*Goldschmieden (Preuss.-Schlesien)*	[26]	Thonerdepräparate.

Russland.

HIRSCHMANN, KIJEWSKI & SCHOLZE	*Warschau (Polen)*	[15]	Alaun und Ammoniak.

Anerkennungsdiplom.

Oesterreich.

ANNA-HÜTTE	*Budin (Böhmen)*	[77]	Alaun.

Ueber die Entwickelung der Ultramarinfabrikation von 1862 bis 1873.

Von Dr. **Reinhold Hoffmann,**

Director der Ultramarinfabrik Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim, Grossherzogthum Hessen.

Die Darstellungsweise des Ultramarins wurde in dem Bericht über die Weltausstellung in London [1]) eingehend beschrieben und zwei Richtungen derselben besonders hervorgehoben, welche als die des kieselarmen und des kieselreichen Ultramarins bezeichnet wurden.

Kieselarmes Ultramarin (ausgezeichnet durch hellen, reinblauen Farbenton und leichte Zersetzlichkeit durch Alaunlösung) wird dargestellt, indem reiner Thon mit Glaubersalz und Kohle, oder auch mit Soda, Schwefel und Kohle, oder auch mit einer entsprechenden Mischung aus beiden Natronsalzen dem sogenannten Rohbrennen des Ultramarins unterworfen wird. An Stelle der Kohle werden zweckmässig auch andere Reductionsmittel angewendet, namentlich Colophonium oder Schwarzpech. Das erste Rohproduct ist grün gefärbt und aus demselben können durch Aussortiren und weitere Bearbeitung die im Handel üblichen grünen Ultramarinsorten gewonnen werden. Blaues Ultramarin entsteht durch das sogenannte Feinbrennen des grünen Ultramarins ohne vorausgegangenes Aussortiren. Die zahlreichen Handelssorten werden erst durch nachfolgendes Mahlen auf Nassmühlen, Abschlämmen u. s. f. aus dem blaugebrannten Ultramarin dargestellt, indem hiermit auch wohl ein nachträgliches Aussortiren verbunden wird. Zur Gruppe der kieselarmen Ultramarinverbindungen gehört noch das seit längerer Zeit bekannte sogenannte weisse Ultramarin, dessen Entstehung der Bildung des grünen Ultramarins beim Rohbrennen regelmässig vorausgeht. Beim Erkalten geht es jedoch meistens in grünes Ultramarin über und wird dadurch der Beobachtung leicht entzogen.

---

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, p. 71.

Für **kieselreiches** Ultramarin erhält der Thon einen Zusatz von Kieselerde, sei es durch Auswahl kieselreicher Thonsorten, oder durch Zugabe von nassgemahlenem Quarzsand oder von Infusorienerde. Letztere war früher nicht ganz leicht in genügender Reinheit zu erhalten, kommt aber jetzt als geschlämmtes Product allgemein im Handel vor und ist in neuerer Zeit für oben genannten Zweck sehr beliebt geworden [1]). Als Natronsalz wird vorzugsweise Soda verwendet, welche indessen zum Theil auch durch Glaubersalz ersetzt werden kann. Zur vollständigen Mischung der nöthigen Materialien gehört dann noch Schwefel und Colophonium. Kohle als Reductionsmittel ist hier wohl allgemein schon seit geraumer Zeit verlassen worden. Beim Rohbrennen erhält man sogleich rohes, blaues Ultramarin, dessen weitere mechanische Bearbeitung im Wesentlichen dieselbe ist, wie bei dem durch das Feinbrennen erhaltenen kieselarmen Blau. Je nach der Menge der zugesetzten Kieselerde nimmt der röthliche Farbenton und die Widerstandsfähigkeit des Productes gegen Alaunlösung zu. Bezüglich der letzteren Eigenschaft sind indessen auch physikalische Eigenschaften des verwendeten Thons, namentlich eine gewisse Dichtheit desselben, von Einfluss. In neuester Zeit sind aus der Gruppe des kieselreichen Ultramarins Verbindungen von violetter, rother und gelber Farbe bekannt geworden. Die Beziehungen derselben zu dem zugehörigen blauen Ultramarin sind noch wenig aufgeklärt; weiter unten wird derselben noch näher gedacht werden.

Seit der Londoner Ausstellung sind die hier beschriebenen Grundlagen der Fabrikationsmethoden ebenso unverändert geblieben, als die früher bekannten Ofensysteme. Tiegelöfen werden vorzugsweise für kieselarmes, Muffelöfen für kieselreiches Ultramarin angewendet. Allgemeine und wesentliche Fortschritte wurden aber in der Handhabung und in den Einzelheiten der alten Methoden gemacht, so dass jetzt diejenigen minderwerthigen Ultramarinsorten, welche auf fehlerhafte Auswahl der Materialien und auf fehlerhafte Durchführung des Glühprocesses zurückzuführen sind, wohl von allen Fabriken in viel kleinerer Menge als früher erhalten, von einzelnen sogar ganz vermieden werden. Dieser Fortschritt bildet für manche Fabriken ein wirksames Gegengewicht gegen das fortwährende Fallen der Ultramarinpreise bei gleichzeitigem Steigen der Preise der Materialien und Arbeitslöhne. Hierin lag zugleich noch eine Aufforderung zur Verbesserung des mechanischen Theils

---

[1]) Allem Anschein nach wird die Gewinnung der Infusorienerde zu einem eigenen Industriezweig heranwachsen. Als ein feuerfester, sehr poröser und äusserst voluminöser Körper ist dieselbe zu vielen technischen Verwendungen sehr geeignet. Nach eignen Versuchen des Verfassers leistet Infusorienerde fast Unglaubliches gegen Ableitung der Wärme und ist weitaus das beste Mittel zur Umhüllung von Dampfapparaten aller Art und für alle ähnliche Verwendungen.

der Fabrikation, indem Dampfanlagen, Mühlwerke, Trockeneinrichtungen u. s. f. vervollkommnet, Maschinenarbeit vielfach an Stelle der Handarbeit gesetzt und der ganze Betrieb mehr und mehr zur Grossindustrie ausgebildet wurde.

Als fortwährende Schwäche der Fabrikation ist zu erwähnen, dass der Aufwand für Natronsalze und Schwefel noch ausser allem Verhältniss zu der bei der Ultramarinbildung wirklich verbrauchten Menge dieser Materialien steht. Während für 100 Gewichtstheile Ultramarin nur ungefähr 34 Gewichtstheile kohlensaures Natrium und höchstens 15 Gewichtstheile Schwefel wirklich verbraucht werden, müssen in der Fabrikation bis zu 60 Gewichtstheilen Soda und ebensoviel Schwefel verwendet werden, um 100 Gewichtstheile Ultramarin zu erhalten. Der Schwefel verdampft zum grössten Theil in den Oefen, verbrennt zu schwefliger Säure und geht verloren; der Ueberschuss von Soda bleibt zwar der Hauptmenge nach als schwefelsaures Natrium dem Rohultramarin beigemengt, wird aber nur von wenigen Fabriken wieder gewonnen; die meisten geben auch dieses Material ganz verloren; ein kleinerer Theil der Sodasalze mag auch durch Verdampfen in den Oefen verloren gehen. Diese anscheinende Rohheit des Verfahrens ist hauptsächlich auf die praktische Unmöglichkeit zurückzuführen, luftdichte Glühgefässe von sonst geeigneter Beschaffenheit herzustellen. Aehnliche Schwächen herrschen auch sonst noch mehr in der Industrie, als allgemein bekannt ist und werden wohl niemals ganz vermieden werden können.

Die Constitution des Ultramarins immer noch ungewiss. Diese Worte stellte der Berichterstatter über die Chemie auf der Weltausstellung in London an die Spitze seiner Zusammenstellung der bis dahin veröffentlichten Untersuchungen über die chemische Natur des Ultramarins. Zwei weitere Weltausstellungen haben in der Zwischenzeit stattgefunden, abermals eine lange Reihe von Autoren, welche sich mit dem blauen Wunder der unorganischen Chemie seitdem beschäftigt haben, ist zu verzeichnen und dennoch kann man auch heute noch keine bessere Ueberschrift wählen, um den jetzigen Stand unseres Wissens in dieser Hinsicht zu kennzeichnen. Im Hinblick hierauf und im Angedenken, dass nun nahezu 50 Jahre seit der ersten Darstellung des künstlichen Ultramarins verflossen sind, hat den Verein deutscher Ultramarinfabrikanten, welchem gegenwärtig 19 Firmen angehören, in neuester Zeit beschlossen, einen Preis von 1000 Rmk. für die beste bis zu Ende des Jahres 1875 einzureichende Arbeit über die chemische Constitution der Ultramarinverbindungen insbesondere über die Bindungsweise des Schwefels in denselben auszusetzen. Der Verfasser dieses Berichtes wurde beauftragt, für die Veröffentlichung dieses Beschlusses in möglichst weiten Kreisen zu sorgen; durch Er-

wähnung desselben an dieser Stelle glaubt er der ihm gewordenen Aufgabe bestens zu genügen, nachdem anderweitige Bekanntmachungen betreffs der Preisaufgabe bereits erfolgt sind. Zu näheren Mittheilungen ist der Verfasser zu jeder Zeit bereit.

Folgende Abhandlungen und Schriften über Ultramarin sind dem Verfasser aus der Zeit von 1862 bis heute bekannt geworden:

1862. Redaction des Jahrbuchs für Pharmacie; Nekrolog für Christian Gmelin und dessen Antheil an der Erfindung der künstlichen Darstellung des Ultramarins [1]).

1862. Scheurer-Kestner. Fortsetzung seiner kritischen Zusammenstellung der Arbeiten über Ultramarin [2]).

1864. C. Fürstenau. Beschreibung der fabrikmässigen Darstellung des Ultramarins; mit vielen Einzelheiten und Zeichnungen von Oefen und Apparaten [3]).

1865. G. E. Lichtenberger. Ebenso; nebst reichhaltigem Verzeichniss literarischer Arbeiten über Ultramarin [4]).

1865. J. W. Zuber. Technische Prüfung des Ultramarins [5]).

1865. P. Schützenberger. Zusammenstellung des über Lazulit und Ultramarin Bekannten [6]).

1867. E. Röhrig. Aehnliche Zusammenstellung [7]).

1868 bis 1871. W. Stein. Mehrere Abhandlungen, meistens Betrachtungen über die Constitution und die Ursache der blauen Farbe des Ultramarins [8]).

1871 und 1872. C. Fürstenau. Ergänzung seines Buches und technische Prüfungen [9]).

1872. C. Unger. Stickstoff im Ultramarin. Chemische Formeln für die Constitution desselben [10]).

1873. W. Morgan. Widerlegung von Unger's Behauptung durch quantitative Experimente [11]).

1873. Reinhold Hoffmann. Notizen über Ultramarin und Nachtrag über Ultramarinkrystalle [12]).

1873. G. Scheffer. Beitrag zur Kenntniss der Ultramarinverbindungen; insbesondere über rothes und gelbes Ultramarin [13]).

1874. H. Vogelsang. Ueber die natürlichen Ultramarinverbindungen [14]).

---

1) Jahrbuch für Pharmacie, XVII, 115. 2) Scheurer-Kestner, Repert. de chim. appl. 1862, 48. 3) Coburg, Verlag von J. G. Riemann, 1864. 4) Weimar, Verlag von Bernh. Fr. Voigt. 5) Zuber, Bull. de la soc. industrielle de Mulhouse, März 1865, 115. 6) Schützenberger, Ebendas. 97. 7) Röhrig, Chem. News 1867, Nr. 410, 188 u. Nr. 412, 212. 8) Stein, Journ. f. prakt. Chem. CIII, 172, ebendas. 1871, III. 39 und 137; ebendas. 1871, IV. 281. 9) Fürstenau, Dingl. pol. J. CCII, 446, ebendas. CCV. 130. 10) Unger, Ber. chem. Ges., 1872 893. 11) Morgan, ebendas. 1873.

Die engen Grenzen dieses Berichts verbieten eine eingehende Betrachtung dieser Arbeiten; es mag deshalb nur Weniges aus denselben hervorgehoben werden. In den Schriften von Fürstenau und Lichtenberger sind zum erstenmal die Einzelheiten der Fabrikation recht eingehend und im Zusammenhang beschrieben worden. Dieselben bieten dem Laien mancherlei Belehrung über den eigentlichen Betrieb der Fabrikation, wenn auch Vieles jetzt als veraltet zu bezeichnen ist. Die übrigen Arbeiten beschäftigen sich meistens mit geschichtlichen und kritischen Betrachtungen früher erschienener Abhandlungen. Erst in den Notizen des Verfassers dieses Berichtes findet sich neues thatsächliches Material, von welchem Einiges von allgemeinem Interesse hier angeführt werden mag. Zunächst wünschte der Verfasser analytische Belege für die früher nicht genug beachtete chemische Verschiedenheit des kieselarmen und kieselreichen Ultramarins zu geben und mancherlei Widersprüche früherer Bearbeiter aufzuklären. Sodann theilt derselbe eine neue analytische Methode zur quantitativen Bestimmung aller Schwefelverbindungen mit, welche bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren entstehen. Diese Methode beruht im Wesentlichen auf folgenden Reactionen:

I. $H_2S + J_2 = S + 2HJ$.

II. $2(H_2S_2O_3) + J_2 = H_2S_4O_6 + 2HJ$.

III. $H_2SO_3 + H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ$.

Erst durch diese Methode wurde der Weg gebahnt, um die Bindungsweise des Schwefels in allen Ultramarinverbindungen genauer als seither kennen zu lernen und wohl auch endliche Aufklärung über die immer noch unbekannte Constitution des Ultramarins zu erlangen, sobald erst eine grössere Anzahl von Analysen nach derselben ausgeführt worden sein wird.

In einem Nachtrag zu seinen Notizen berichtet der Verfasser über Ultramarinkrystalle, welche sein Mitarbeiter C. Grünzweig zuerst in einem besonderen Präparat und dann auch in jedem Rohproduct der gewöhnlichen Fabrikationsmethoden durch das Mikroskop nachgewiesen hat.

Ohne auf den Inhalt der ganzen Arbeit oder auf theoretische Schlussfolgerungen aus derselben näher einzugehen, mögen hier nur die hauptsächlichsten Analysen einen Platz finden. Zur Vergleichung sind dann auch die erst neuerdings ausgeführten Analysen der sogleich zu erwähnenden neuen Ultramarinverbindungen, nämlich eines violetten und eines rothen Ultramarins beigefügt worden (s. Tabellen auf Seite 683 und 684).

---

24. [12]) Hoffmann, Als Manuscript gedruckt für die Jury der Weltausstellung zu Wien. [13]) Scheffer, Ber. chem. Ges., 1873, 1450. [14]) Bonn, Verlag von Max Cohen u. Sohn.

Ausführliche Auszüge dieser Arbeiten in den betreffenden Jahrgängen von R. Wagner's Jahresbericht.

Gesammtanalysen.

Nr.	100 Gewichtstheile Ultramarin enthalten: (auf wasserfreie Substanz berechnet)	Sogenannter Thonrückstand	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	S	Summe
	Kieselarme.							
1	Aus eigener Fabrikation. Weisses Ultramarin	0·71	35·00	30·10	28·00		6·25	100·06
2	Zu 1 gehöriges Blau	1·21	37·49	31·75	23·77		6·69	100·91
3	Grünes Ultramarin	1·94	38·52	28·94	1·32	21·36	8·30	100·38
4	„ „	2·17	37·40	29·01	23·74		8·27	100·59
5	Blau aus 3	2·11	37·77	29·54	1·38	21·61	7·87	100·28
6	„ „ 4	2·27	37·85	28·90	22·80		8·00	99·82
7	Blau, Durchschnitt der Fabrikation	2·36	37·90	29·30	22·60		7·86	100·02
8	„ reinstes der Fabrikation	1·87	38·55	29·89	1·21	21·89	8·27	101·68
	Kieselreiche.							
9	Grünblau, bei Luftabschluss eigens im Laboratorium dargestellt	2·00	37·40	25·80	23·40		12·00	100·40
10	Blau, Durchschnitt der eigenen Fabrikation	7·64	34·86	24·06	1·01	19·58	13·25	100·40
11	„ reinstes der eigenen Fabrikation (Tiegelbrand)	3·61	40·77	23·74	0·83	18·54	13·58	101·07
12	Blau, reinstes von W. Büchner (Muffelbrand)	4·81	39·61	23·95	1·04	19·15	13·10	101·66
13	Violett von der Nürnberger Ultramarinfabrik	3·50	41·30	24·30	17·40		14·80	101·30
14	Roth von W. Büchner, erste Probe	8·20	35·60	22·80	16·80		14·40	97·80

Alle Ultramarinverbindungen sind sehr hygroskopisch; der Wassergehalt lufttrockner Proben beträgt bis zu 5 p. C.; für das Nürnberger Violett wurden beim Glühen mit Kupferoxyd 4·7 p. C. Wasser gefunden.

Vertheilung des Schwefels.

Nr.		100 Gewichtstheile Ultramarin enthalten:	Schwefel a.	b.	c.	d.	e.	Summe a. bis e.	Total-Schwefel direct bestimmt
1	Kieselarme.	Wie oben weisses	4·00	2·00	0·00	0·00	0·00	6·00	6·25
4		„ „ grünes	3·82	3·70	0·10	0·00	0·46	8·08	8·27
6		„ „ blaues	1·51	4·62	0·48	0·74	0·55	7·90	8·00
9	Kieselreiche.	„ „ grünblau	4·36	7·44	0·00	0·00	0·00	11·80	12·00
12		„ „ blau	3·30	8·40	0·17	0·42	0·53	12·82	13·10
15		Obigem, Nr. 10 entsprechender Fabrikationsdurchschnitt, blau	2·88	8·12	0·50	0·20	0·39	12·09	12·50
13		Wie oben violett	2·49	9·01	0·40	0·98	1·70	14·58	14·80
14		„ „ roth, erste Probe	—[1])	—[1])	0·50	2·40	0·40	—[1])	14·40
16		„ „ „ zweite Probe	2·00	8·20	0·70	1·40	0·70	13·00	13·40

Unter a. ist der Theil des Schwefels zu verstehen, welcher bei Zersetzung des Ultramarins mit Säuren ursprünglich als H_2S auftritt; also aus einem einfachen oder aus einem mehrfachen Schwefelmetall herstammen kann.
b. ist der Theil, welcher als solcher ursprünglich abgeschieden wird, also auf ein Polysulfuret zurückzuführen ist.
c. tritt als H_2SO_4 auf und kann vor der Zersetzung durch Auswaschen etc. nicht entfernt werden.
d. ebenso als $H_2S_2O_3$.
e. ebenso als H_2SO_3.

[1]) Diese Bestimmungen gingen verloren.

Als einer besonderen Neuheit aus der Reihe der Ultramarinverbindungen ist hier zunächst noch des violetten Ultramarins zu gedenken, welches von der Nürnberger Ultramarinfabrik als neueste Erfindung auf dem Gebiet der Ultramarinfarben in Wien ausgestellt worden ist. An Reinheit und Lebhaftigkeit der Farbe bleibt das ausgestellte Präparat zwar weit hinter den blauen Ultramarinsorten zurück, es würde aber voreilig sein, hieraus auf die Bedeutungslosigkeit desselben für technische Verwendungen schliessen zu wollen. Bis jetzt ist nur wenig über die wahre Natur dieser neuen Farbe bekannt, welche für die Theorie der Ultramarinverbindungen jedenfalls von hohem Interesse ist. Nach erhaltenen mündlichen Mittheilungen an den Verfasser dieses Berichtes entsteht das violette aus fertigem blauen Ultramarin durch Einwirkung chemischer Agentien, welche demselben bei erhöhter Temperatur Natrium zu entziehen und gleichwerthige chemische Radicale an dessen Stelle einzuführen im Stande sind. In diesem Sinne wurde das ausgestellte Präparat als „hydroxylirtes Ultramarin" bezeichnet und angegeben, dass auch andere, selbst organische Radicale durch ganz glatte Reactionen an die Stelle von Natrium in das blaue Ultramarin eingeführt worden seien und dass dadurch violette Verbindungen von verschiedener Nüance und von grösserem Feuer erhalten werden könnten. Eine kleine Probe des ausgestellten Präparates wurde dem Verfasser dieses Berichtes mit der Befugniss, dasselbe analysiren zu dürfen, mitgetheilt. Die Resultate der quantitativen Analyse sind oben mitgetheilt; im qualitativen Verhalten zeigt das violette sehr grosse Aehnlichkeit mit kieselreichem blauen Ultramarin, dem auch die quantitative Zusammensetzung sehr nahe steht.

In neuester Zeit erhielt der Verfasser dieses Berichtes von seinem Freunde W. Büchner, Ultramarinfabrikant in Pfungstadt, eine grosse, zu einer eingehenden Untersuchung mehr als ausreichende Menge eines nicht minder interessanten Productes, welches von Büchner „rothes Ultramarin" genannt wird. Dasselbe ist dem Ansehen nach von dem Nürnberger Violett sehr verschieden, intensiv roth, aber weniger feurig als dieses gefärbt. Nach mündlicher Mittheilung von Büchner, welcher schon seit längeren Jahren Gelegenheit hatte, das Auftreten desselben zu beobachten, entsteht dieses rothe Ultramarin bei dem Muffelbrand des kieselreichen blauen Ultramarins, wenn die Glühoperation vorzeitig unterbrochen wird. Auf ähnliche Art soll auch ein kieselreiches „gelbes Ultramarin" erhalten werden können. Die ersten, jedoch nicht vollständigen, Analysen dieser Verbindungen finden sich in der oben citirten vorläufigen Mittheilung von G. Scheffer, welcher eine Fortsetzung in Aussicht stellt. Auch der Verfasser dieses Berichtes ist zur Zeit noch mit der weiteren Untersuchung des rothen Ultramarins beschäftigt und konnte deshalb oben einstweilen nur eine von seinem Mitarbeiter Grünzweig ausgeführte vollständige Analyse desselben

mittheilen. Bemerkenswerth ist in dem qualitativen Verhalten des rothen Ultramarins, dass beim Zersetzen mit Säuren nur schweflige Säure und kein Schwefelwasserstoff als Zersetzungsproduct übrig bleibt.

Da diese Verbindungen von dem eigentlichen Zweck dieses Berichtes zu weit entfernt liegen, mag es der nächstkommenden Zeit vorbehalten bleiben, zu zeigen, ob und welche Rückwirkung die nähere Untersuchung derselben auf die Kenntniss der Constitution und Bildungsweise der Ultramarinverbindungen und auf die Entwickelung der Ultramarinindustrie ausüben wird.

In dem statistischen Theil früherer Weltausstellungsberichte wurde des lebhaften und stetigen Aufschwungs gedacht, welchen die Ultramarinindustrie von der Zeit ihrer Entstehung an fortwährend genommen hat. Aehnliches ergiebt auch jetzt wieder die nachfolgende statistische Betrachtung für den Zeitraum von 1862 bis 1873.

Die Betheiligung der Ultramarinfabriken an der Weltausstellung zu Wien war eine sehr zahlreiche; etwa $^2/_3$ der jetzt bestehenden Fabriken waren daselbst vertreten. Trotzdem hat es der Berichterstatter für zweckmässig gehalten, seine Betrachtungen nicht auf diese zu beschränken, sondern statistische Erhebungen bei allen zur Zeit bestehenden Ultramarinfabriken zu machen. Dank dem bereitwilligen Entgegenkommen der grossen Mehrheit derselben wurde ein sehr vollständiges Material zusammengebracht und daraus die Tabelle a. S. 688 u. 689 entworfen. In derselben sind die in Wien vertreten gewesenen Firmen mit fetter Schrift hervorgehoben und alle Zahlen, welche nicht auf eigenen Mittheilungen, sondern auf Schätzung beruhen, in Klammern gesetzt.

Hiernach hat sich die Zahl der Fabriken seit 1862 in Deutschland um sieben, in Oesterreich um eine vermehrt und ist in Belgien und Frankreich unverändert geblieben. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass in demselben Zeitraum auch mehrere Fabriken eingegangen sind, welche hier nicht weiter beachtet werden konnten. Die Production hat sich im Verhältniss von 100 : 240; Arbeiterzahl und Betriebskraft ungefähr wie 100 : 200 vermehrt. Die Zunahme der Production entfällt hauptsächlich auf die Fabriken, welche schon 1862 bestanden und unter diesen vorzugsweise auf die deutschen.

In den angeführten Productionsmengen wurde kein Unterschied zwischen blauem und grünem Ultramarin gemacht, weil letzteres nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Production im Ganzen bildet.

Zu den von früher her bekannten Verwendungen des Ultramarins ist seit 1862 keine neue hinzugekommen, doch nimmt jetzt eine scheinbar sehr untergeordnete Verwendung ansehnliche Mengen des Productes in Anspruch und ist noch in besonders lebhafter Zunahme begriffen, nämlich die zum Bläuen der Wäsche. Hierfür wird das Ultramarin in kleine Kugeln geformt in den Handel gebracht. Allein aus dem

Blaufarbenwerk Marienberg gingen im Jahre 1872 etwa 40 Millionen Stück solcher Waschkugeln hervor, welche dem Jahresbedarf von etwa 200 000 mittleren Familien entsprechen. Im Jahre 1862 lieferte dieselbe Fabrik kaum $^1/_{20}$ dieser Menge in den Handel. So ist auch bei dieser Verwendung der einst so kostbare Stoff auf dem Weg zum Gemeingut im täglichen Verbrauch der ganzen Menschheit zu werden.

Ueber den jetzigen Werth des Ultramarins haben 11 Fabriken für das Jahr 1862 und 15 für 1872 Angaben gemacht. Auf gleiche Gewichtseinheit bezogen ergeben dieselben bedeutende Unterschiede. Die höchsten Preise finden sich bei den französischen Fabriken; innere Abgaben auf die Rohstoffe, Schutzzoll gegen die Einfuhr und theure Production im Allgemeinen mögen dabei von wesentlichem Einfluss sein; geringere Betheiligung am Export kann als Folge der höheren Preise angesehen werden. Aber auch bei den deutschen Fabriken findet man die Verkaufspreise sehr verschieden. Hier ist die Ursache hauptsächlich in der Verschiedenheit der erzeugten Sorten zu suchen. Je nach der mehr oder weniger weit durchgeführten mechanischen Bearbeitung werden aus rohem Ultramarin von gleicher Qualität Sorten von sehr verschiedenem Handelswerth erzielt. Die Verschiedenheit der Verkaufspreise deutet daher hier eine Trennung der verschiedenen Fabriken nach besonderen Specialitäten an, welche bei allen hochentwickelten Industriezweigen beobachtet werden kann. Zu demselben Resultat führt auch die Vergleichung der Productionsmengen mit der Betriebskraft und Arbeiterzahl der einzelnen Fabriken.

Der durchschnittliche Verkaufspreis stellte sich nach den Angaben obiger elf Fabriken:

im Jahre 1862 für 100 Kilo Ultramarin auf 40·5 Thlr.
„ „ 1872 „ 100 „ „ „ 37·2 „

letzterer nach Angabe von 15 Fabriken. Hiernach sind auch in diesem Jahrzehnd die Verkaufspreise wieder um etwa 10 p. C. gefallen, während die hauptsächlichsten Materialien viel stärker im Preis gestiegen sind;

Kohlen kosteten an den Gruben [1])	1862	$9^1/_2$ Thlr.	und 1872	27 Thlr.
Soda kostete	1862	$4^1/_2$ „	„ 1872	$6^1/_2$ „
Arbeitslohn	1862	$^1/_2$ „	„ 1872	$^9/_{10}$ „

Der ganze Werth der Ultramarinproduction beträgt nach obigen Durchschnittspreisen:

1862 für 3 556 000 Kilo 1 440 000 Thlr.
1872 „ 8 585 000 „ 3 194 000 „

In Bezug auf Export und Verkauf im Erzeugungsland haben 20 Fabriken Angaben gemacht. Hieraus konnte folgende Uebersicht für den Export und inländischen Verkauf der ganzen Production abgeleitet werden: (S. die Tabelle auf S. 691.)

---

[1]) Für die am Rhein gelegenen Fabriken.

Entwickelung der Ultramarinfabrikation von 1862 bis 1872.

Gründungsjahr	Firma im Jahr 1872	Medaillen zuerkannt in Wien 1873	1862 Production: Arbeiterzahl	1862 Production: Betriebskraft in Pferdestärken	1862 Production: Gewicht in Kilogrammen	1862 Production: Werth in Thalern	1872 Production: Arbeiterzahl	1872 Production: Betriebskraft in Pferdestärken	1872 Production: Gewicht in Kilogrammen	1872 Production: Werth in Thalern	Anmerkung
(1829)	E. Guimet, Lyon	— [1]	(30)	(30)	(100 000)	—	(30)	(30)	(100 000)	—	
1834	C. Leverkus, Rhein. Ultramarinfabrik in Leverkusen bei Cöln	F	78	75	250 197	125 098	162	192	750 903	270 325	[2]
1838	Nürnberger Ultramarinfabrik	F	(220)	(80)	(750 000)	—	314	160	1,135 000	—	[3]
1842	Wilhelm Büchner, Pfungstadt bei Darmstadt	V	40	38	184 450	—	80	76	642 000	—	
1842	Eugène Brasseur, Melle-lez-Gand	V	60	20	175 000	—	110	108	450 000	180 000	
1842	Joh. Setzer, Weitenegg a. d. Donau (Oesterreich)	F	30	40	100 000	30 000	75	40	350 000	150 000	[4]
1843	von Waitz'sche Erben, Hirschberg bei Cassel	V	44	25	160 000	46 100	70	25	195 000	52 650	[5]
1847	G. W. Dornemann, Lille	—	20	15	52 000	32 000	30	25	116 000	72 800	
1848	Julius Curtius, Duisburg	V	60	25	350 000	140 000	110	75	750 000	210 000	
1849	Heidelberger Ultramarinfabrik	V	37	15	(80 000)	—	50	45	250 000	—	[6]
1849	Armet de Lisle, Nogent s. M. bei Paris	F	30	25	150 000	—	30	25	150 000	—	
(1850)	C. A. Meier, Hannover	A	—	—	—	—	20	7	150 000	43 500	[7]
1852	Blaufarbenwerk Marienberg, Bensheim (Hessen)	F	81	35	78 985	28 190	119	101	243 405	102 880	[8]
1854	Forkel u. Wassermann, Coburg	—	25	17	90 000	—	20	17	112 500	—	[9]
1855	Ultramarinfabrik Sophienau Coburg	V	30	40	80 000	24 000	81	75	182 500	—	[10]
1856	Deschamps frères, Vieux-Jeand'heurs u. Lisle en Rigault	A	25	40	95 000	48 000	80	225	600 000	306 700	[11]
1856	Hannöver'sche Ultramarinfabrik, Linden	—	32	30	800 000	120 000	140	102	800 000	240 000	[12]
1856	Theunert u. Gochter, Chemnitz	V	20	15	(50 000)	—	70	40	(150 000)	—	

1857	L. Robelin, Dijon	[illegible]	[illegible]	[illegible]	(200 000)	—	82	75	(500 000)	—	13)
1862	Gg. Egestorff's Salzwerke, Linden	—	18	10	[illegible]0 000	16 000	26	20	90 000	48 000	14)
	(Hannover)	V	6	10	20 000	5 200	47	45	250 000	102 000	15)
1865	J. Nuppeney u. Co., Andernach	A	—	—	—	—	12	12	20 000	7 000	
1866	Samuel Fr. Holtzapfel, Grub bei Coburg	V	—	—	—	—	16	8	75 000	17 140	16)
?	Jordan u. Hecht, Ocker (Braunschweig)	A	—	—	—	—	9	15	(40 000)	13 400	
?	Königliche Porzellanmanufactur, Meissen										
?	Pabst u. Lambrecht, Nürnberg										17)
?	Adam u. Co., Nürnberg		(30)	(20)	(80 000)	—	(60)	(55)	(200 000)	—	
?	Gustav Georg Stinnes, Ruhrort . . .										18)
?	C. Kühnbold, Braunlage am Harz . . .										
?	F. Richter, Lille		(30)	(30)	(100 000)	—	(30)	(30)	(100 000)	—	
?	Nic. Schneider jun., Neunkirchen bei Wien	V	—	—	—	—	(10)	(15)	(50 000)	—	
			964	740	3 555 632		1929	1718	8 585 308		

1) F Fortschrittsmedaille. V Verdienstmedaille. A Anerkennungsmedaille. 2) Ursprünglich in Wermelskirchen begründet, 1861 an den Rhein verlegt. 3) Die Zahlen für 1862 sind aus A. W. Hofmann, Rep. by the Jur. 1862 entnommen; die frühere Firma war Leykauf u. Heyne. 4) 1842 in Wien begründet; 1846 nach Weitenegg verlegt; Betriebskraft besteht in zwei Turbinen. 5) 1843 in Braunlage am Harz; 1858 nach Hirschberg verlegt. 6) Frühere Firma C. A. Fries; seit 1859 Actiengesellschaft unter jetziger Firma. 7) Unter anderer Firma begründet; wahrscheinlich E. Röhrig; in neuester Zeit ist die Firma umgeändert in C. A. Meier & Röhrig. 8) Ursprüngliche Firma A. von Ploenies & Co.; seit 1856 Actiengesellschaft; 1872 bis 1873 neu eingerichtet für eine jährliche Production von 500 000 Kg. 9) Ursprüngliche Firma: Bartels u. Mohrhard; seit 1862 unter jetziger Firma. 10) Ursprüngliche Firma: Merlet & Co., Eisfeld (Sophienau), in den letzten Jahren in eine Actiengesellschaft umgewandelt; Betriebskraft bis 1872 Wasserkraft, 1873 neu eingerichtet mit Dampfbetrieb für eine jährliche Production von 325 000 Kg. 11) Ursprünglich unter anderer Firma begründet; Betriebskraft enthält zwei Wasserwerke von 210 Pferdestärken. 12) Ursprüngliche Firma: August Egestorff; in den letzten Jahren in eine Actiengesellschaft umgewandelt und bedeutend erweitert. 13) Bestand früher unter anderer Firma; seit 1857 (?) Actiengesellschaft. 14) Im Gründungsjahr war die Firma eine andere. 15) Frühere Firma: Georg Egestorff; seit 1872 Actiengesellschaft. 16) Sam. Fr. Holtzapfel fabricirt schon seit früherer Zeit Berlinerblau und sonstige Mineralfarben, seit 1866 auch Ultramarin. 17) Pabst & Lambrecht fabriciren ausser Ultramarin hauptsächlich Mineralfarben verschiedener Art und erhielten für letztere in Wien die Fortschrittsmedaille. 18) G. G. Stinnes theilt nachträglich mit, dass die Fabrik, 1852 gegründet, in 1862 150 000 Kg und in 1872 250 000 Kg Ultramarin mit 30 Arbeitern und 60 Pferdestärken dargestellt habe.

Ausser diesen hier namentlich angeführten 32 Ultramarinfabriken bestehen nach Kenntniss des Verfassers zur Zeit nur noch zwei weitere, über welche demselben nichts Näheres bekannt geworden ist, nämlich eine in England und eine in den Vereinigten Staaten von Amerika. Diese ausser Beachtung gelassen vertheilen sich die Fabriken in folgender Weise nach Ländern geordnet:

	Im Jahr 1862				Im Jahr 1872			
	Zahl der Fabriken	Arbeiterzahl	Betriebskraft in Pferdestärken	Production in Kilogrammen	Zahl der Fabriken	Arbeiterzahl	Betriebskraft in Pferdestärken	Production in Kilogrammen
Deutschland	16	721	530	2 753 632	23	1 508	1 200	6 579 308
Frankreich	6	153	150	527 000	6	226	355	1 156 000
Belgien	1	60	20	175 000	1	110	108	450 000
Oesterreich	1	30	40	100 000	2	85	55	400 000
	24	964	740	3 555 632	32	1 929	1 718	8,585 308

Erzeugungsland	Verkauf 1862 im		Verkauf 1872 im	
	Inland	Ausland	Inland	Ausland
	Kg	Kg	Kg	Kg
Deutschland	1 495 315	1 258 315	2 940 017	3 639 291
Frankreich	430 000	97 000	822 000	334 000
Belgien	44 000	131 000	112 500	337 500
Oesterreich	75 000	25 000	225 000	175 000
	2 044 315	1 511 315	4 099 517	4 485 791
	3 555 630		8 585 308	

Auch hier haben die deutschen Fabriken ihr altes Uebergewicht behauptet, fast alle nehmen an dem Export Theil, einzelne bis zu $^2/_3$ oder $^3/_4$ ihrer ganzen Production. Der ganze Export aus Deutschland verhält sich zu dem aller übrigen Productionsländer wie 5 : 1 im Jahr 1862 und wie 4 : 1 im Jahr 1872. Von den sechs in Frankreich bestehenden Fabriken exportirt nur eine der jüngsten in relativ sehr bedeutender Menge; ähnlich die einzige Fabrik in Belgien und eine der beiden österreichischen Fabriken.

Von den Importländern für Ultramarin steht bekanntlich England oben an. Die auffallende Erscheinung, dass dasselbe seinen grossen Bedarf nur vom Ausland bezieht, hat sich auch in dem hier besprochenen Zeitraum erhalten. Das Auffallende dieser Thatsache verschwindet aber bei näherem Eingehen auf die Gründe derselben. In kürzesten Worten lässt sich dieselbe auf die eine Grundursache zurückführen, welche schon längst als die Wurzel für die Blüthe der ganzen Industrie unseres Zeitalters erkannt worden ist; sie heisst: Theilung der Arbeit.

Marienberg, im Januar 1874.

Auszeichnungen für Ultramarin auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

Deutsches Reich.

Blaufarbenwerk Marienberg	*Marienberg (Hessen)*	[264]	Verbesserungen in der Ultramarinfabrikation.
Nürnberger Ultramarin-Fabrik (Inhaber: Joh. Zeltner)	*Nürnberg (Bayern)*	[296]	Verbesserungen auf dem Gebiete der Ultramarinfabrikation.
Rheinische Ultramarin-Fabrik	*Leverkusen bei Köln (Preussen)*	[295]	Verbesserungen in der Ultramarinfabrikation.

Frankreich.

ARMET DE LISLE & CO.	*Paris*	[39]	Chinin und Ultramarin.

Oesterreich.

SETZER, JOHANN	*Weitenegg a. d. Donau (Nied.-Oesterreich)*	[345]	Ultramarin.

Verdienstmedaille.

Belgien.

BRASSEUR, EUGÈNE	*Melle bei Gent*	[58]	Ultramarin.

Deutsches Reich.

BÜCHNER, WILHELM	*Pfungstadt (Hessen)*	[260]	Ultramarin.
CURTIUS, JULIUS	*Duisburg (Rheinprovinz, Preussen)*	[233]	Ultramarin [1].
EGESTORFF'S, GEORG, SALZWERKE	*Linden vor Hannover (Hannover, Preussen)*	[241]	Ultramarin.
HEIDELBERGER ULTRAMARIN-FABRIK	*Heidelberg (Baden)*	[219]	Ultramarin.
HOLTZAPFEL, SAMUEL FR.	*Grub (Sachsen-Coburg-Gotha)*	[235]	Berlinerblau und Ultramarin.
KAISERSLAUTERER ULTRAMARINFABRIK	*Kaiserslautern (Bayern)*	[265]	Ultramarin.
THEUNERT & GECHTER	*Chemnitz (Sachsen)*	[267]	Ultramarin.
ULTRAMARINFABRIK SOPHIENAU	*Sophienau (Sachsen-Meiningen)*	[261]	Ultramarin.
WAITZSCHE, VON ERBEN	*Cassel (Hessen, Preussen)*	[265]	Ultramarin.

Oesterreich.

SCHNEIDER, NICOLAUS JUN.	*Neunkirchen (Nied.-Oesterreich)*	[342]	Ultramarin.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

JORDAN & HECHT	*Ocker (Braunschweig)*	[277]	Ocker, Ultramarin.
MEYER, CARL AUG.	*Linden (Hannover, Preussen)*	[283]	Ultramarin.
NUPPENEY, J. & CO.	*Andernach (Rheinprovinz, Preussen)*	[284]	Ultramarin.

Frankreich.

DESCHAMPS FRÈRES	Lisle-en-Rigault	[135]	Ultramarin.

---

[1]) In dem amtlichen Verzeichniss der Ehrenpreise findet sich irrthümlich au[illegible]

CURTIUS, FRIEDRICH	*Duisburg (Rheinprovinz, Preussen)*	[8]	Ultramarin.

Diese Medaille wurde indessen für Producte der chemischen Grossindu[illegible] ertheilt. Vergl. die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

Ueber den Einfluss der chemischen Forschung auf die Entwickelung der Porzellanindustrie.

Von C. Sarnow.

Chemiker der königl. Porzellanmanufactur zu Berlin.

Das Porzellan, welches im Anfange dieses Jahrhunderts noch als grosser Luxusgegenstand betrachtet wurde und wegen seines hohen Preises nur in den Häusern der Wohlhabenden zu finden war, ist jetzt als Gebrauchsgeschirr überall eingeführt und fast in jeder Haushaltung, auch der aufs Sparsamste eingerichteten, vertreten. Das Geheimniss, mit welchem früher die Fabrikation betrieben wurde, ist verschwunden und würde sich auch bei dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht mehr behaupten können. Eine grosse Anzahl Fabriken ist in neuerer Zeit ins Leben getreten, neue Kaolinlager sind aufgefunden, die Handarbeit in den Fabriken ist, wo es ging, durch mechanische Arbeit ersetzt worden und die Concurrenz wacht jetzt darüber, dass die im gewöhnlichen Leben gebräuchlichen Producte der Fabrikation nicht allein so billig wie möglich dem Publicum zugänglich gemacht werden, sondern auch an Güte mit einander wetteifern und gemäss ihrer Güte bezahlt werden. Es sind dies Erscheinungen, welche entschieden auf einen Fortschritt der Industrie schliessen lassen.

Die grössere Nachfrage und der gesunkene Preis der gewöhnlichen Gebrauchsartikel geben uns aber noch kein wahres Bild von dem heutigen Standpunkte der Porzellanindustrie; dasselbe erhalten wir erst, wenn wir die feineren Erzeugnisse in Betracht ziehen, welche die Technik nur im Verein mit Kunst und Wissenschaft hervorbringen kann, bei deren Darstellung es weniger darauf ankommt, ein billiges Fabrikat herzustellen, als ein schönes, für die Ausschmückung unserer Wohnungen erwünschtes, welches den Anforderungen des höheren Luxus genügt. Dass die Porzellanindustrie auch in dieser Richtung bemüht gewesen ist, Fortschritte zu machen, haben die neuesten internationalen Industrieausstellungen zur Genüge bewiesen. Sowohl in Paris wie in Wien waren ihre Producte umfassend vertreten und fast aus allen Ländern, welche überhaupt Porzellan fabriciren, waren dieselben eingegangen.

Eine grosse Anzahl von Kritikern spricht sich mehr oder weniger lobend über sie aus. Alle beurtheilen aber hauptsächlich nur den künstlerischen Theil derselben, die Gestaltung und die Malerei. Der Antheil, welchen die Wissenschaft, die Chemie und Physik, an ihrer Darstellung hat, springt weniger in die Augen und es ist wohl die Frage berechtigt, ob überhaupt die Chemie in den letzten zehn Jahren der Porzellanindustrie erhebliche Dienste geleistet hat. Ihr Einfluss ist jedenfalls nicht zu verkennen. Wir begegnen den Spuren ihres Schaffens fast in allen Stadien der Fabrikation. Dieselben liegen indess nicht immer klar zu Tage, sondern lassen sich oft nur auf indirectem Wege erkennen.

Was zunächst die Zusammensetzung der Massen betrifft, welche zur Erzeugung des Porzellans dienen, so ist dem Fabrikanten leider eine entschieden conservative Richtung vorgezeichnet, denn abgesehen davon, dass eine Aenderung der Masse auch leicht eine Aenderung der Glasur und des zum Gutbrennen nöthigen Feuergrades bedingt, ist es schwierig, der neuen Masse die gleiche Schwindung zu sichern, welche die ältere besessen und doch ist dies nöthig, da die Gegenstände, welche eine Fabrik einmal fabricirt hat, ergänzt werden sollen und einander also möglichst ähnlich, vor Allem aber an Grösse gleich sein müssen. Die Formen und Modelle indess, welche ein bedeutendes Capital der Fabrik repräsentiren, können unmöglich gleichzeitig mit der Masse auch verändert werden. Jeder Fabrikant scheut sich deshalb, an den erprobten und als gut erkannten Zusammensetzungen seiner Masse Veränderungen vorzunehmen; aber so sehr er sich auch dagegen sträubt, ist er doch oft gezwungen, von den älteren Vorschriften abzuweichen, da die Erde, welche er verwendet, auch wenn sie von derselben Lagerstätte kommt, sich bisweilen etwas in ihrer Zusammensetzung und natürlich auch in ihren Eigenschaften ändert. Jede Aenderung der Erde aber macht natürlich auch eine Aenderung der Zusätze nöthig. Ebenso kann der Fall eintreten, dass das bis dahin verwendete Rohmaterial sich durch besseres ersetzen lässt, oder dass eine ganz neue Masse in die Fabrikation eingeführt werden soll; stets ist es nöthig, um kostspielige und oft langwierige Versuche zu vermeiden, eine genaue Kenntniss der Rohmaterialien zu besitzen. Zur Prüfung und Feststellung des Werthes der Rohmaterialien fehlten aber bis dahin geeignete Methoden. Bei Feldspath und Quarz machte sich dies weniger fühlbar, weil der Werth bei diesen hauptsächlich auf Reinheit und Abwesenheit färbender Substanzen beruht, anders aber ist es bei dem Thon. Man wird allerdings bei der Werthschätzung eines Kaolins, welcher zur Darstellung von Porzellan benutzt werden soll, vorzugsweise auch auf die weisse Farbe sehen, welche er nach dem Brennen zeigt; diese ist indess nicht allein maassgebend, sondern man muss ihn, wie die Thone secundärer Lagerstätte, welche als Material

zu Kapseln und feuerfesten Steinen für die Porzellanfabrikation ebenfalls von allergrösster Bedeutung sind, einer eingehenderen Prüfung unterwerfen. Der Werth eines Thones beruht bekanntlich auf Feuerfestigkeit und Bindekraft. Um diesen Werth zu bestimmen, begnügte man sich früher damit, einen Schluss zu ziehen aus den durch die Analyse gefundenen Resultaten und nahm denjenigen Thon für den besten, welcher die geringste Menge Flussmittel enthielt. Da nun aber z. B. chemisch gebundene Kieselsäure im Feuer ganz anders wirkt, wie mechanisch beigemengte, da es ferner darauf ankommt, in welcher Verbindung die Flussmittel im Thone enthalten sind, so traf es sich häufig, dass das durch die Analyse gefundene Resultat mit dem Verhalten in hoher Temperatur im Widerspruche stand. Da man nun auch in Ermangelung zuverlässiger Pyrometer den Schmelzpunkt schlecht bestimmen konnte, so war das Bedürfniss nach einer Methode, durch welche man den Werth eines Thones mit Sicherheit feststellen könne, in hohem Grade fühlbar.

In neuerer Zeit haben vorzugsweise C. Bischof und Richters unsere Kenntnisse über das Wesen der feuerfesten Thone bedeutend erweitert. Ihre Arbeiten geben uns nicht allein den erwünschten Aufschluss über die für die Porzellanfabrikation wichtigen Rohmaterialien, sondern zeigen gleichzeitig einen Weg an, die Massen, welche zur Erzeugung von Thonwaaren nöthig sind, möglichst rationell zusammenzusetzen. Es ist deshalb hier wohl der Ort, bei diesen Arbeiten zu verweilen.

Um den Werth eines Thones zu bestimmen, machte Bischof[1]), gestützt auf die Erfahrung, dass ein Thon um so strengflüssiger ist, je geringer die Menge Quarz, welche er bei Gussstahlschmelzhitze in Fluss zu bringen vermag, zunächst den Vorschlag, die Thone durch Zusatz von Kieselsäure gleichsam zu titriren. Er versetzte kleine abgewogene Mengen der Thone mit verschiedenen Quantitäten von Quarz, formte aus diesen Gemischen kleine Cylinderchen, setzte diese der Schmelzhitze des Gussstahls aus und ermittelte, wie viel Quarzzusatz ein Thon bedürfe, um bei dieser Temperatur ein gleiches Verhalten zu zeigen mit einem Normalgemenge aus 1 Theil Garnkirkthon und 1 Theil Quarz. Er untersuchte nach dieser Methode, welche gleichzeitig den Vortheil bietet, dass man vermittelst des Mischens mit Sand die Bindekraft des Thones leicht feststellen kann, eine ganze Anzahl von Thonen.

Die Methode leidet indess an dem Fehler, dass die Beobachtung nur innerhalb einer eng begrenzten Temperatur stattfinden kann, sobald diese eine Höhe erreicht, welche die zur Silicatbildung erforderliche übersteigt, wirkt die Kieselsäure geradezu als Flussmittel und es ist daher oft schwierig, bei schwer schmelzbaren Thonen den gesuchten Punkt zu treffen.

---

[1]) C. Bischof, Dingl. pol. J. CLIX, 54, u. CLXI, 208.

Richters schlug in Folge dessen vor [1]), bei leicht schmelzbaren Thonen statt Kieselsäure reine Thonerde, deren Gegenwart bekanntlich den Schmelzpunkt eines Thones erhöht, als Zusatz anzuwenden und eine über Rothgluth hinausgehende Temperatur für den Versuch zu wählen. Bei Anstellung der Versuche wurden dann die schwer schmelzbaren Thone mit soviel Kieselsäure, die weniger schmelzbaren mit soviel Thonerde versetzt, dass sie in einer bestimmten und zwar hohen Temperatur alle ein gleiches Verhalten zeigten. Den Grad der Schwerschmelzbarkeit drückt er durch Zehnteltheile vom Gewicht eines Thones an Quarz oder Thonerde aus, indem er den Thonerdezusatz mit dem Zeichen —, den Quarzzusatz mit dem Zeichen + andeutet. Bischof [2]) wendet dagegen ein, dass eine sehr kleine Menge Thonerdezusatzes schon eine sehr bedeutende Wirkung ausübe, die Messscale also sehr klein werde, und empfiehlt eine Mischung von reiner Kieselsäure und reiner Thonerde als Normalzusatz bei den pyrometrischen Versuchen anzuwenden. Als Versuchstemperatur nimmt er diejenige, welche genügt, einen Eisendraht abzuschmelzen, und beobachtet den Grad der Einwirkung daran, ob ein auf dem Bruch der Probe geführter Strich mit Dinte noch auseinanderläuft oder ob dies durch den bereits porzellanartig gewordenen Bruch verhindert wird. Als Normalthon nimmt er den Garnkirkthon mit einem Theil Normalzusatz an, stezt diesen = 100 und drückt den Grad der Schmelzbarkeit bei den übrigen Thonen dadurch aus, dass er das Zehnfache des Normalzusatzes, welchen jeder Thon bedarf, um ein gleiches Verhalten mit dem Normalthon bei hoher Temperatur zu zeigen, von 100 abzieht. — Er theilt die sämmtlichen vorkommenden Thone in Betreff ihrer Schmelzbarkeit in sieben Classen ein, und stellt für jede Classe einen Repräsentanten auf. Den Kaolinen primärer Lagerstätte räumt er bei dieser Aufstellung die Classe II. ein und findet den Grad der Schmelzbarkeit = 70. In einer späteren Abhandlung [3]) stellt er eine Rangstufe der bekanntesten Kaoline in pyrometrischer Hinsicht auf.

Nachdem so auf empirischem Wege eine Werthstellung der Thone ermöglicht war, giebt Bischof [4]) auch einen Weg an, theoretisch den Werth der feuerfesten Thone zu bestimmen. Er stellt nämlich den Satz auf, dass für die grössere oder geringere Schmelzbarkeit der Thone nur das Verhältniss von Thonerde zu Flussmittel und von Thonerde zu Kieselsäure maassgebend sei, und zwar sei ein Thon um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde er auf ein Gewichtstheil Flussmittel enthalte und je geringer die Menge Kieselsäure sei, welche auf ein Theil

---

[1]) Richters, Dingl. pol. J. CIXC, 150. [2]) C. Bischof, Dingl. pol. J. CVIC, 420. [3]) C. Bischof, Dingl. pol. J. CIIC, 396. [4]) C. Bischof, Dingl. pol. J. CC, 110, 289.

Thonerde vorhanden. Man könne für den pyrometrischen Werth einen einfachen Ausdruck berechnen, wenn man mit der Zahl, welche angebe, wie viel Kieselsäure auf ein Gewichtstheil Thonerde enthalten, dividire in die Zahl, welche ausdrücke, wieviel Gewichtstheile Thonerde auf ein Gewichtstheil Flussmittel vorhanden seien. Die Quotienten werden bei abnehmender Feuerfestigkeit kleiner und es ergiebt sich in der That eine grosse Uebereinstimmung der Ergebnisse der Analyse mit dem pyrometrischen Verhalten. Ausnahmen von diesem Gesetze finden ihre Erklärung in physikalischen Ursachen. Eine festere Beschaffenheit, gröbere Quarzkörner etc. erhöhen den Schmelzpunkt. Das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel lässt Bischof unberücksichtigt und sucht zu beweisen, von wie geringer Bedeutung dasselbe für die Schmelzbarkeit der Thone sei, indem er anführt [1]), dass ein geringer Zusatz von Flussmittel zu reiner Kieselsäure das Verhalten derselben in höherer Temperatur nur wenig verändere, eine kleine Menge Thonerde zu diesem Gemisch gebracht aber geradezu als Flussmittel wirke. Der Ausspruch Richters' [2]), dass nur die Doppelsilicate und zwar besonders die kieselsäurereichen die Schmelzbarkeit der Thone bedingen, scheint sich hiernach zu bestätigen.

Die verschiedene Wirkung der als Flussmittel dienenden Metalloxyde lässt Bischof ebenfalls unberücksichtigt. Richters hat sich dagegen mit der Einwirkung derselben auf Thonerdesilicat beschäftigt und den Satz aufgestellt [3]), dass äquivalente Mengen von Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kali in gleicher Weise als Flussmittel auf feuerfeste Thone wirken. Bischof [4]) will indess diese Regel nur mit Einschränkungen gelten lassen.

Mit einer Anzahl der in ausgedehnten Lagern vorkommenden Thone macht Bischof uns näher bekannt; auch der Untersuchung besonders feuerfester Steine, z. B. der Dinasteine, hat er sich unterzogen [5]). Die auf der Wiener Weltausstellnng ausgestellten feuerfesten Thone unterwirft er einer eingehenden Besprechung [6]).

Dass diese Untersuchungen für sämmtliche Zweige der Industrie, welche mit hohen Hitzegraden zu thun haben, von grosser Bedeutung sind, bedarf wohl keiner Erörterung. Der Porzellanindustrie sind sie jetzt um so mehr willkommen, als man gerade im Begriff steht, ein neues Ofensystem fürs Gutbrennen des Porzellans einzuführen und des feuerbeständigsten Materials zu diesem Zwecke bedarf.

Die alten allgemein gebräuchlichen Porzellanbrennöfen haben vielfach schon eine Abänderung dahin erfahren müssen, dass man sie für

---

[1]) C. Bischof, Dingl. pol. J. CIVC, 525, u. CC. 289. [2]) Richters, Dingl. pol. J. CXCI, 229. [3]) Richters, Dingl. pol. J. CXCI, 60; CIIIC, 268. [4]) C. Bischof, Dingl. pol. J. CIVC, 440; CIIC, 396. [5]) Bischof, Dingl. pol. J. CCI, 339; CCV, 120. [6]) Bischof, Dingl. pol. J. CCX, 105; CCXI, 105.

Steinkohlenfeuer an Stelle der theuren Holzfeuerung umgebildet hat. In neuerer Zeit aber sucht man sich ihrer ganz zu entledigen und Oefen mit Gasfeuerung an ihre Stelle treten zu lassen. Nachdem diese in anderen Zweigen der Industrie namentlich bei der Glasfabrikation und in Eisenwerken mit Erfolg eingeführt waren, lag es nahe, sie auch fürs Garbrennen des Porzellans dienstbar zu machen. An Versuchen in dieser Richtung hat es nicht gefehlt. Sie wurden von den verschiedensten Seiten unternommen, schlugen aber in Folge von unzweckmässig construirten Brennöfen meist fehl und wurden dann wegen ihrer Kostspieligkeit aufgegeben.

Der Erste, welchem es gelang, ein gutes Resultat mit dem Brennen von Porzellan im Gasofen zu erzielen, war Venièr [1]). Er führte in der gräflich. Thun'schen Fabrik zu Klösterle in Böhmen die Gasöfen in die regelmässige Fabrikation ein und erreichte mit denselben sehr gute Resultate. Er feuerte, den Verhältnissen der dortigen Gegend Rechnung tragend, die Generatoren bis vor Kurzem mit Holz und behielt für seine Constructionen im Wesentlichen die alte Form der runden Oefen bei. Möller [2]) dagegen, welcher bei dem Neubau der königl. Porzellanmanufactur zu Berlin die Gasöfen construirte, bediente sich eines für Porzellanbrände gänzlich neuen Ofensystems. Er gab den Oefen an Stelle der alten runden, die sogenannte Kofferform, trennte die Verglühbrände, welche bis dahin bekanntlich stets in einem auf dem Gutofen befindlichen Raume durch die abgehende Flamme bewirkt worden waren, von den Gutbränden und benutzte dagegen die abgehende Flamme zum Vorwärmen des nächsten Ofens, während die Hitze der in Abkühlung befindlichen Kammern dazu dient, die zur Verbrennung erforderliche Luft zu erwärmen. Die Resultate, welche mit diesem Ofen erzielt werden, sind sehr zufriedenstellend.

Dass die Einführung der Gasbrennöfen für die Porzellanindustrie von grosser Bedeutung zu werden verspricht, braucht wohl kaum noch besonders betont zu werden. Wenn auch vom theoretischen Standpunkte betrachtet die Gasfeuerung nicht sparsamer zu sein scheint, wie die directe, da ein grosser Theil der Verbrennungswärme im Generator verbraucht wird, um die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren, so ist in der Praxis die Ersparniss doch eine sehr bedeutende, weil man bei directer Feuerung, um Weissgluth im Ofen zu erzeugen, so intensiv feuern muss, dass brennbare Gase in erheblicher Menge aus dem Schornstein entweichen. Auch lässt sich im Generator jedes beliebige Brennmaterial benutzen, während dies bei directer Feuerung nicht möglich ist. Man hat ferner im Gasofen, da man Gas und Luft in jeder beliebigen Menge zur Disposition hat, die Flamme ganz in der

---

[1]) Hack, Dingl. pol. J. CLXXV, 42. [2]) Gustav Möller, Die neue Bauanlage der königl. Porzellanmanufactur zu Berlin 1873.

Gewalt und wird bei einiger Erfahrung es sicher dahin bringen, dass der Ausfall beim Brennen ein verschwindend kleiner werden wird.

Einige Schwierigkeiten sind bei der Gasfeuerung allerdings zu überwinden. Es ist z. B. nicht leicht, die Mengen von Gas und Luft einander so anzupassen, dass weder ersteres, noch letztere vorwaltet. In beiden Fällen erfolgt eine schädliche Wirkung. Das Gas im Ueberschuss vorhanden würde nicht allein unverbrannt entweichen, sondern auch die farbige Glasur und die unter der Glasur befindlichen Farben wesentlich beeinträchtigen; Kobaltoxyd zum Beispiel wird in diesem Falle sehr leicht reducirt. Die Luft dagegen übt, wenn sie nicht völlig zur Verbrennung verbraucht wird, einen höchst nachtheiligen Einfluss auf das weisse Porzellan aus, welches alsdann gelb und pockig wird. Die Mischung von Gas und Luft darf andererseits vor ihrem Eintritt in den Ofen nicht schon zu innig sein, damit die Flamme nicht auf die den Einströmungsöffnungen zunächst gelegenen Gegenstände zu heftig wirkt, sondern sie muss so dirigirt werden, dass sämmtliche Theile der Kammer ein gleichmässiges Feuer erhalten, und nicht schon bereits gargebranntes Geschirr durch zu langes Erhitzen unansehnlich wird. Ein grosser Theil der Schwierigkeiten, welche sich der Gasfeuerung entgegenstellten, sind bereits überwunden. Die gewonnenen Erfahrungen werden weiter helfen!

In Betreff der Decoration des Porzellans hat die Industrie in den letzten zehn Jahren manches Neue aufzuweisen, und wenn auch der Ruhm hierfür zum grossen Theil der Kunst gebührt, so hat doch auch die Chemie einen nicht unerheblichen Antheil daran. Die Fortschritte, welche die Chemie in dieser Richtung macht, werden aber leider selten sofort Gemeingut, sondern bleiben meistens möglichst lange Fabrikgeheimniss, zumal die Darstellung der Emaillefarben sich immer mehr von der Porzellanindustrie zu trennen strebt und fast einen Industriezweig für sich bildet.

Vorschriften für Porzellandecorationen, besonders für eine grosse Anzahl von Schmelzfarben sind zwar auch in neuerer Zeit wiederholt veröffentlicht worden; es finden sich darunter auch manche, welche mit Dank aufzunehmen sind, ein grosser Theil aber ist veraltet oder wenig vertrauenswürdig, und die Auswahl der guten Recepte von den schlechten oft schwer. Die Abhandlungen über Porzellandecoration von Salvétat, welche im *Complément de la troisième Edition du Dictionnaire des Arts et Manufactures* von Ch. Laboulaye (Paris 1868) veröffentlicht sind, wurden deshalb mit Freude begrüsst. Sie sind, um sie in Deutschland allgemeiner zugänglich zu machen, vom k. k. österreichischen Museum für Kunst und Industrie ins Deutsche übersetzt und herausgegeben worden.

Salvétat unterscheidet, wie auch in seinen *Leçons de Céramique*, folgende sechs Gruppen der Decoration für Thonwaaren:

1. Metalloxyde,
2. Angussmassen (*Engobes*),
3. Email,
4. Farben,
5. Metalle,
6. Lüstres.

Er bespricht jede Gruppe eingehend und giebt für jede eine grosse Anzahl von Vorschriften. — Mit der Gruppe der Lüstres hat sich auch H. Schwarz[1]) eingehend beschäftigt und giebt, gestützt auf zahlreiche Versuche, neue Darstellungsmethoden an. Er bedient sich zur Bereitung der Lüstresfarben, zu welchen die Metalloxyde sich nur in Form unkrystallisirbarer Salze anwenden lassen, nach dem Vorschlage von Brianchon der Harzsäuren, indem er durch Kochen von Fichtenharz mit Natriumcarbonat oder durch Einwirkung von Aetznatron auf dasselbe eine Harzseife darstellt und aus dieser eine Normallösung bereitet, aus welcher er vermittelst eines genügenden Zusatzes von Salzen die betreffenden Metallharzseifen fällt, welche in Lavendelöl gelöst, in dünner Schicht aufgetragen und bei mässigem Feuer eingebrannt werden.

Die Auszeichnungen für Porzellan auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe IX. „Stein-, Thon- und Glaswaaren-Industrie" vermerkt.

---

[1]) H. Schwarz, Dingl. pol. J. CXCVII, 243.

Ueber Zusammensetzung und Darstellung des Glases.

Von **Camillo Schulze**
in Ars bei Metz.

Die Fortschritte, welche die Glasindustrie in dem Zeitraume seit der Londoner Weltausstellung von 1862 gemacht hat, sind sehr zahlreich und wichtig; wenn dieselben hier nicht alle oder nicht ausführlich genug aufgeführt werden können, so liegt dies in der Mangelhaftigkeit der Literaturangaben, auf welche der Referent bei Abfassung seines Berichtes beschränkt gewesen ist. Die Fortschritte beziehen sich nun:

1. auf das Theoretische der Glasfabrikation, d. h. auf die bessere Erkenntniss der Constitution des Glases;
2. auf die daraus entspringenden Fortschritte in der Auswahl und Verwendung der Rohmaterialien, in der Verarbeitung derselben zu Glas und in der weiteren Verarbeitung des letzteren;
3. auf die Fortschritte in der Anlage der Apparate, hauptsächlich der Oefen.

Constitution des Glases.

Ueber die Constitution des Glases sind ausgezeichnete Untersuchungen und Arbeiten geliefert worden.

Bekanntlich wird das Glas meist als ein Doppelsilicat, bestehend aus einer variablen Menge Alkalisilicat und einer ebenso variablen Menge eines Silicates eines Erdmetalles oder Alkalimetalles betrachtet.

Jullien [1]) glaubt in der Zusammensetzung des Glases eine Analogie mit der Constitution des Kohlenstoffeisens und Stahles zu finden und hält daher das geschmolzene Glas für eine Lösung von Kieselsäure oder Metalloxyden in einem neutralen Silicat, und zwar das Fensterglas für

[1]) Jullien, Monit. scientif. 1865, 149; Wagn. Jahresber. 1865, 420.

eine Auflösung von amorpher Kieselsäure im krystallisirten neutralen Silicat, das Bouteillenglas für eine Lösung von amorphen Oxyden in krystallisirtem neutralen Silicat, das entglaste Glas aber für ein Gemenge von Kieselerde oder Oxyd (in krystallisirtem oder amorphem Zustande, je nach der Dauer des Erhitzens) und von neutralem amorphen Silicat. Ueber die Untersuchungen des Glases von Th. J. Pelouze [1]) soll an einer anderen Stelle (Entglasung) berichtet werden.

H. E. Benrath [2]) beschäftigte sich wohl am eingehendsten mit der Constitution des Glases. Die Resultate seiner Untersuchungen legte er in mehreren kleineren Schriften nieder. Er bemühte sich zunächst, die Constitution der verschiedenen bleifreien Gläser, vorzüglich der Alkali-Kalkgläser festzustellen und untersuchte davon namentlich die folgenden Sorten: Gegossenes Spiegel- und Fensterglas, geblasenes Tafelglas und weisses und halbweisses Hohlglas.

Sein Bestreben war darauf gerichtet, aus den Analysen anerkannt guter, älterer und neuerer Gläser aus renommirten Hütten ein Normalglas herauszufinden und alle übrigen Gläser diesem unterzuordnen, resp. dieselben mit diesem in Beziehung zu bringen. Dasselbe Bestreben hatte schon Dumas [3]); derselbe glaubte aus dem Ergebniss zahlreicher Untersuchungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass eine Anzahl Gläser des Handels sich der Formel:

$$Na_2(K_2)Si_3O_7 + CaSi_3O_7$$

näherten.

Anders ist das Resultat, zu dem Pelouze [4]) gelangte. Er verwirft das Bestreben, den Glassorten des Handels eine Formel zu geben als werthlos, da die Kieselsäure sich in sehr wechselnden Verhältnissen mit den Basen zu verbinden vermag und man in einem Glase die verschiedensten Oxyde mischen kann, ohne dass dadurch die Mischung nach dem Erkalten ungleichförmig wird. Er kann deshalb die Gläser nur als einfache Gemenge verschiedener bestimmter Verbindungen betrachten.

Benrath kann weder die Formel von Dumas adoptiren, noch der Ansicht von Pelouze beipflichten, sondern stellt als Formel für sein Normalglas die folgende auf:

$$[5(Na_2(K_2)Si_3O_7) + 7(CaSi_3O_7)]$$

Er nimmt an, dass die in den meisten Gläsern enthaltenen geringen Mengen von Thonerde und Eisenoxyd aus dem Thongehalt

---

[1]) Pelouze, Ann. chim. phys. [4.] X, 184; Journ. f. Chem. CI, 449; Wagn. Jahresber. 1867, 345. [2]) Benrath, Die Normalzusammensetzung des bleifreien Glases, Aachen 1868; Wagn. Jahresber. 1868, 372. [3]) Dumas. Recherch. s. l. comp. des verres 1830; Benrath, Nmlzsmsetz. des bleifreien Glases, 2. [4]) Pelouze, Ann. chim. phys. [4], X, 184; Wagn. Jahrbsber. 1867, 345; Benrath, Nmlzsmsetz. d. bleifreien Glases 2.

der Rohmaterialien stammen und in der Form von Thon unverändert in das Glas übergehen. Er berechnet daher die vorhandenen Oxyde des Eisens und Aluminiums auch als Thon und bringt von dem Gesammtgehalt des Glases an Kieselsäure eine den soeben erwähnten Oxyden entsprechende, zur Bildung von Thon erforderliche Menge in Abzug. Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses gelangt er bei der Betrachtung der Analysen kalkreicher Gläser älteren Datums zu den folgenden Resultaten und sucht dadurch zugleich die Berechtigung der bereits angeführten, von ihm für das Normalglas aufgestellten Formel darzulegen.

Er findet: 1. dass alle guten Gläser einen relativ hohen Kalkgehalt haben, dass sie auf + 3 Aeq. Kalk etwa + 2 Aeq. Kali oder Natron, die sich gegenseitig vertreten können, enthalten, oder dass der Gehalt an den soeben genannten Basen innerhalb der durch dieses Verhältniss gegebenen Grenzen liegt;

2. dass, wenn bei äusserlich gleichem Verhalten zweier Proben die eine sich einmal kalkreicher als die andere erweist, die erstere sowohl der Resistenzfähigkeit als auch der Gestehungskosten wegen vorzuziehen ist und dass daher die Annahme der Zusammensetzung:

$$[5\,Na_2(K_2)Si_3O_7] + 7\,(Ca\,Si_3O_7)$$

für das Normalglas berechtigt erscheint;

3. dass bei Annahme der durch diese Formel ausgedrückten Zusammensetzung als normaler die betrachteten praktisch gut befundenen Gläser auch von theoretischen Standpunkten als gute erscheinen, da sie nach den vorliegenden Analysen 87·5 bis94·5 p. C. Normalglas enthalten und mit Ausnahme eines von Dumas untersuchten Bechers deutlich erkennen lassen, dass Abweichungen von der obigen Zusammensetzung nur bezweckt haben, das Glas leichter schmelzbar zu machen.

Die Untersuchung kalkarmer Gläser führte Benrath zu folgenden Sätzen:

1. Abgesehen vom ordinären Flaschenglase und einzelnen als schlecht anerkannten Proben nähert sich das bleifreie Glas in seiner Zusammensetzung einerseits der Formel:

$$5\,[Na_2(K_2)Si_3O_7] + 7\,(Ca\,Si_3O_7),$$

anderentheils der Formel:

$$5\,(Na_4Si_7O_{16}) + 2\,(Ca_2S_7O_{16}).$$

Von diesen Gattungen wird die erste namentlich in Venedig, Böhmen und Deutschland, die andere hauptsächlich in Frankreich und England fabricirt.

2. Das kalkreichere Glas ist geeigneter den gerechten Anforderungen des Publicums, welches grösstmögliche Härte, Elasticität und Resistenz gegen chemische Agentien verlangt, nachzukommen.

3. Die Formel $5\,[Na_2(K_2)Si_3O_7] + 7\,(Ca\,Si_3O_7)$ giebt die nach den bisherigen Erfahrungen zulässigen Maximalwerthe für Kieselsäure und Kalk in gutem Glase, die nicht wohl überschritten werden können,

ohne dass schon im Schmelzofen beim Abkühlen des Glases, während der Bearbeitung desselben, oder im Streck- und Kühlofen Entglasung eintritt.

4. Ein so geringer Thonerdegehalt, wie ihn die besseren Glassorten des Handels zeigen, ist für den Werth des Glases, sowie für seine Herstellung praktisch bedeutungslos. Das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile der verschiedenen Glassorten zu dem Verhältniss der Bestandtheile des Normalglases ist nun folgendes:

1. Das gegossene Spiegel- und Fensterglas, excl. der kalkarmen Gläser, ist ein durch einen geringen Ueberschuss von Flussmitteln weicher gestimmtes Normalglas.
2. Dasselbe gilt von gutem geblasenen Fensterglas.
3. Weiss-, Hohl- und Schleifglas enthält neben Normalglas Thon, Sulfat, überschüssiges kieselsaures Alkali (Trisilicat) und freies Alkali, oder statt des Alkaliüberschusses einen Kieselsäureüberschuss.
4. Das halbweisse Glas, welches zu niederen Tafel- und Hohlglassorten vielfach Verwendung findet, ist nur ein Uebergang vom Weissglas zum ordinären Hohlglas und wird gewöhnlich aus unreineren Materialien als ersteres erzeugt.

Im Anschluss an die Untersuchung der Constitution der bleifreien Gläser versuchte Benrath [1]), auch die bleihaltigen Gläser in derselben Weise zu definiren.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich für das Krystall- und Flintglas, dass das Normalglas wie folgt zusammengesetzt ist:

$$5\,(K_2\,(Na_2)\,Si_3\,O_7) + 7\,(Pb\,Si_3\,O_7),$$

welche Formel der bereits erwähnten des Halbkrystallglases

$$5\,(K_2\,Si_3\,O_7) + 7\,(Ca\,Si_3\,O_7)$$

durchaus entspricht.

Die allgemeine Formel für das Normalglas nimmt danach folgende Gestalt an:

$$5\,[K_2\,(Na_2)\,Si_3\,O_7] + 7\,[Ca\,(Pb)\,Si_3\,O_7].$$

Auch hier versuchte Benrath eine Classification der verschiedenen Krystallglassorten in Bezug auf den Gehalt an Normalglas, überschüssigem Blei- oder Kalitrisilicat etc. Die Abweichungen von dem Normalen bezwecken entweder die Erhöhung des Volumgewichtes oder die Vermehrung der Resistenzfähigkeit (Sandzusatz).

Im Vorhergehenden sind die Versuche geschildert, auf dem Wege der Analyse zu einer klareren Erkenntniss der Constitution des Glases zu gelangen. Ein anderer weniger directer Weg zur Erreichung dieses Zieles ist das Studium des eigenthümlichen Vorganges, welchen wir als Entglasung bezeichnen.

[1]) Benrath, Polyt. Centralbl. 1868, 602; Wagn. Jahresber. 1868, 381.

Entglasung. Unter Entglasen versteht man ganz allgemein die Veränderung, welche das Glas in seiner Masse erleidet, entweder dadurch, dass man dasselbe sehr langsam erkalten lässt oder dass man es einer langandauernden Erweichung unterwirft. Das Entglasen beruht darauf, dass das Glas aus dem amorphen Zustande theilweise in einen krystallinischen übergeht, und zeigt sich äusserlich dadurch, dass es seine Durchsichtigkeit verliert oder dass sich in der amorphen Glasmasse beim Erkalten krystallinische Gebilde ausscheiden, die sich radial um einen Punkt zu kugeligen Massen vereinigen oder sich auch wohl sternförmig gruppiren. Eine andere Art des Entglasens ist das sogenannte Erblinden des Fensterglases, welches durch die Einwirkung der Atmosphärilien auf fehlerhaft zusammengesetztes Glas hervorgerufen wird.

Betreffs des Vorganges der eigentlichen Entglasung (Bildung von Réaumur'schem Porzellan) finden wir zweierlei Ansichten vertreten.

Dumas [1]) sieht in der Entglasung eine partielle Krystallisation des Glases, hervorgerufen durch die im Augenblicke der Entglasung eintretende Bildung von Verbindungen, welche bei der stattfindenden Temperatur unschmelzbar sind. Das Entstehen dieser relativ unschmelzbaren Verbindungen hat nach Dumas' Annahme seinen Grund theils in der Verflüchtigung von Alkali, theils in einer einfachen Umlagerung der das Glas zusammensetzenden Elemente, wobei die Alkalien zumeist in den Theil übergehen, welcher den glasartigen (amorphen) Zustand beibehält.

Pelouze [2]) und Splittgerber [3]) können keinen Verlust am Alkali constatiren, und betrachtet Ersterer die Entglasung als eine Ausscheidung schwer schmelzbarer Silicate in kleinen Krystallen. Das entglaste Glas [4]) erleidet keine Veränderung hinsichtlich der Natur oder Qualität seiner ursprünglichen Bestandtheile; die zu Kugeln zusammengehäuften Krystalle, welche durch eine Masse von durchsichtigem Glase von einander getrennt sind, zeigen die nämliche Zusammensetzung wie das letztere.

Sehen wir nun, welche der obigen Theorien durch die seit 1862 ausgeführten Untersuchungen bestätigt worden ist.

Zu der Ansicht von Dumas glaubt E. Lenssen [5]), welcher die Entglasung eines mit einem Dampfkessel von $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären

---

[1]) Dumas, Handb. d. angewandten Chemie II, 595; [2]) Pelouze, Wagn. Jahresber. 1855, 147. [3]) Splittgerber, Wagn. Jahresber. 1855, 152. [4]) Pelouze, Chim. appl. aux arts. Benrath, Beiträge z. Chemie des Glases, Dorpat 1871, 36. [5]) Lenssen, Journ. f. pr. Chem. LXXXV, 95; Wagn. Jahresber. 1862, 351.

in Verbindung stehenden Manometerrohres näher studirte, sich bekennen zu müssen; er fand nämlich, dass das veränderte Glas einen Mindergehalt von 4 p. C. Alkali zeigte.

Dies ist aber auch die einzige in den letzten zehn Jahren gemachte Beobachtung, welche für diese Theorie spricht.

Weit zahlreichere Anhaltspunkte liefert dagegen die Literatur für die von Pelouze aufgestellte Theorie. Stolba [1]) gelangte durch die Untersuchung entglaster farbiger Gläser aus der Glashütte in Morchenstern in Böhmen zu dem Resultat, dass in allen Fällen, wo das Glas in seiner ganzen Masse entglast, keine Aenderung in der Zusammensetzung erfolgt, dass aber in dem Falle, wo eine Trennung in einen krystallinischen schwer schmelzbaren und einen amorphen leicht schmelzbaren Theil stattgefunden hat, der erstere weniger Alkali und mehr Kieselsäure und Thonerde enthält, als der amorphe. Am leichtesten entglasen thonerde- und eisenoxydulreiche Natrongläser, ziemlich schwierig Bleigläser, und Natrongläser unter gleichen Umständen leichter als Kaligläser. Stolba hat diese Verhältnisse wiederholt einer genauen Prüfung unterworfen und fand seine früher gemachten und vorstehend erwähnten Angaben auch bei einer neuerdings angestellten Untersuchung [2]) durchaus bestätigt.

Th. J. Pelouze [3]) gelangte durch Versuche, welche er mit Alkalikalkgläsern in St. Gobain bezüglich der Grenzen des Zusatzes resp. der Aufnahme von Kieselsäure, Thonerde und Magnesia machte, zu folgenden Resultaten:

1. Je mehr ein Glas über die gewöhnliche Menge hinaus mit Kieselsäure beladen wird, desto leichter entglast es; dies tritt aber desto seltener ein, je mehr der Sandzusatz verringert wird. Im letzteren Falle wird man zwar ein leichter schmelzbares, weicheres, aber auch weniger widerstandsfähiges Glas erhalten.

2. Entgegengesetzt der bisherigen Annahme scheint die Thonerde die Entglasung nicht zu bedingen; denn es ist nach den angestellten Versuchen gewiss, dass ein Natronkalkglas, welches einen hohen Thonerdegehalt besitzt, weit schwerer zu entglasen ist als thonerdefreies Spiegelglas.

3. Magnesiahaltige Gläser entglasen leicht; man muss daher zu Gläsern, die bei der Verarbeitung wiederholt angewärmt werden, Kalkstein mit einem möglichst geringen Magnesiagehalt verwenden.

Während Bontemps [4]) in dem ersten Punkte anderer Ansicht

---

[1]) Stolba, Journ. f. prakt. Chem. VIIL, 118. Wagn. Jahresber. 1864, 311. [2]) Stolba, J. f. prakt. Chem. XC, 465. Wagn. Jahresber. 1865, 4[illegible]. [3]) Pelouze, Ann. chim. phys. [4] X, 184. J. f. prakt. Chem. CI, 449. Wagn. Jahresber. 1867. 345. [4]) Bontemps, Compt. rend. LXIV, 228. Dingl pol. J. CLXXXIV, 324. Wagn. Jahresber. 1867. 355.

ist, indem er unter Hinweis auf die Praxis und das Verfahren der Fabrikanten, beim Eintritt der Entglasung die Kalkmenge zu verringern, glaubt schliessen zu dürfen, dass allein der Kalkgehalt die Entglasung bewirkt, bestätigt le Clemandot [1]) durch seine Erfahrungen theilweise die Pelouze'schen Resultate. Derselbe fand, dass schnell abgekühltes mit Kieselsäure überladenes Natronglas (ohne Kalk) zwar nicht entglast, dass dies aber vollständig geschieht, wenn man das nämliche Glas recht langsam erkalten lässt. Letzteres wird in diesem Falle zu einer undurchsichtigen, feldspathähnlichen Masse, welche bei längerem Liegen unter Absorption von Feuchtigkeit zerfällt. Gerade durch diese Beobachtung werden die von Bontemps aufgestellten Behauptungen, dass Pelouze zu anderen Resultaten gelangt wäre, wenn er den Kalkgehalt verringert oder ganz beseitigt hätte und dass man bei hinreichend gesteigerter Hitze ein noch kieselsäurereicheres Glas, als es Pelouze erhalten hat, fabriciren könne, deutlich widerlegt.

Gestützt auf die früheren Arbeiten, besonders die von Pelouze und auf die Resultate eigener Untersuchungen gelangte H. E. Benrath [2]) zu den nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Nach den bislang gemachten Beobachtungen ist jedes Glas unter gewissen Bedingungen entglasbar.

2. Aus den Untersuchungen von Pelouze geht hervor, dass hauptsächlich Gläser, welche mehr Kieselsäure enthalten, als der Zusammensetzung eines Ditrisilicates ($R_2' Si_3 O_7$) entspricht, zum Krystallinischwerden geneigt sind.

3. Jedes entglaste Glas, sowohl das grobkrystallinische als auch das feinstrahlige, scheinbar durchgängig krystallisirte Glas ist ein Gemenge krystallinischer und amorpher Theile, gewissermaassen ausgeschiedener Krystalle und amorph erstarrter Mutterlaugen.

4. Die theilweise krystallinische Structur ist jedoch an und für sich nicht besonders charakteristisch für die entglasten Gläser, denn auch bei den meisten anderen, dem Anscheine nach durchgängig amorphen Gläsern, welche eine geschmolzene, nicht polirte Oberfläche besitzen, lassen sich, wenn man sie mit concentrirter wässeriger Flusssäure behandelt und die geätzten Stellen mit Schwefelsäure und Salzsäure gut abwäscht, wie dies früher schon Leydolt gezeigt hat, unter dem Mikroskope zahlreiche Krystallgruppen erkennen.

5. Diese krystallinischen Theile, wenigstens manche, werden von Flusssäure langsamer angegriffen, als die übrige Glasmasse. Die Krystalle sind jedoch zu klein, um sie sicher isoliren und in chemisch reinem Zustande untersuchen zu können.

[1]) Le Clemandot, Compt. rend. LIV, 415. J. f. prakt. Chem. CI, 496. Wagn. Jahresber. 1867, 358. [2]) H. E. Benrath, Beiträge zur Chemie des Glases 1871. Dorpat 36. Wagn. Jahresber. 1871, 398.

6. Durch die Bestimmung derjenigen Bestandtheile entglaster Gläser verschiedenen Ursprungs und verschiedener Zusammensetzung, welche bei einer partiellen Zersetzung der letzteren mittelst Flusssäure gelöst werden, sowie durch die chemische Untersuchung der dabei unzersetzt bleibenden Reste wird man zu dem Schlusse geführt, dass das Entglasen nicht auf der Bildung von schwerschmelzbaren, sauren Silicaten beruht, da Folgerungen aus der Analogie mit anderen Salzen es im hohen Grade unwahrscheinlich machen, dass saure Silicate sich nur bei höheren Temperaturen bilden und beständig erweisen, beim Sinken der Temperatur aber wieder zerfallen. Dagegen drängt sich die Ueberzeugung auf, dass wir es in den in Rede stehenden Fällen mit einer Lösung von Kieselsäure resp. Feldspath in Glas ($R_2Si_2O_5$) zu thun haben, wo dann selbstverständlich verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Sättigungsgehalte zukommen. In dem scheinbar amorphen Glase haben wir dann eine plötzlich oder wenigstens so rasch erstarrte übersättigte Lösung, dass ein augenfälliges Auskrystallisiren nicht erfolgen kann, — daher die verworrenen Krystallisationsgebilde in diesem Glase, welche dem Auge nur künstlich bemerkbar zu machen sind. — Bei den entglasten Gläsern dagegen war zum vollständigen Auskrystallisiren die erforderliche Zeit vorhanden, — daher die besser ausgebildeten grösseren Krystalle in einer solchen Glasmasse, die sich durch Behandlung mit Flusssäure von der Grundmasse trennen lassen.

H. Schwarz[1]) hat ein partiell entglastes Glas aus der Siemens'schen Glashütte in Dresden untersucht. Die Krystalle waren theilweise in kugeligen, wavellitähnlichen Massen innerhalb der durchsichtigen amorphen Glasmasse ausgeschieden.

Durch die Analyse konnte kein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung der Krystalle und der Grundmasse nachgewiesen werden. Wendet man auch auf dieses Beispiel den bereits angezogenen Vergleich mit einer Salzlösung an, so darf man daher behaupten, dass man es in diesem Falle mit einer übersättigten, durchaus gleichförmigen Lösung zu thun habe, aus welcher sich bei einer verhältnissmässig raschen Abkühlung nur wenig gutausgebildete Krystalle absetzen konnten und bei welcher die übrigens reine Mutterlauge sofort zu einer homogenen Masse erstarrte.

Dagegen hat wieder E. Siegwart[2]) einen Unterschied in der Zusammensetzung der krystallisirten und amorphen Glasmasse gefunden. Derselbe theilt übrigens nur seine in Bezug auf das Entglasen gemachten Beobachtungen mit, ohne auf weitere theoretische Erörterungen einzugehen.

[1]) Schwarz, Dingl. pol. J. CCV, 422. Wagn. Jahresber. 1872, 4..
[2]) Siegwart, Dingl. pol. J. CCV, 53. Wagn. Jahresber. 1872, 406.

Betreffs der zweiten Form, in welcher die Entglasung aufzutreten im Stande ist, des Blindwerdens des Tafelglases, sind ebenfalls sehr zahlreiche Untersuchungen angestellt worden.

Das Erblinden ist eine Entglasung an der Oberfläche und zeigt sich dadurch, dass auf derselben ein staubförmiger Ueberzug entsteht. Diese Veränderung beruht auf einer Zersetzung des Glases durch den Einfluss der Atmosphärilien in der Weise, dass das Wasser dem Glase zuerst kieselsaures Alkali und dann kieselsauren Kalk entzieht, während schliesslich Kieselsäure fast rein zurückbleibt.

Weber [1]) weist nun nach, dass das schnellere oder langsamere Erblinden lediglich in der chemischen Zusammensetzung des Glases seinen Grund hat. In erster Linie ist der Alkaligehalt, in zweiter Linie die Kalkmenge von Einfluss, so zwar, dass mit der Zunahme des ersteren die Zersetzbarkeit sich steigert. In den meisten Fällen besitzen die Gläser einen so hohen Alkaligehalt, dass der Kalk nicht ausreicht, die beständige Doppelverbindung von kieselsaurem Alkali und kieselsaurem Kalk zu erzeugen. Weber unterscheidet zwei Formen des Blindwerdens, einmal die Bildung eines staubähnlichen Beschlages und zweitens das Auftreten eines feuchten Thaues. Der staubförmige Ueberzug enthält vorzugsweise Natron, der feuchte Beschlag hauptsächlich Kali, und es zeigen sich somit Analogien mit den Ausscheidungen aus Kali- resp. Natronwasserglas. Weber giebt gleichzeitig eine Methode an, das Glas auf seine Fähigkeit, schneller oder langsamer zu erblinden, zu prüfen, welche auf der Einwirkung von Salzsäuredämpfen während eines Zeitraumes von 20 bis 30 Stunden bei 15 bis 20° beruht.

In seiner Arbeit über das russische Tafelglas bespricht Benrath [2]) auch das Erblinden und zeigt wie man, in St. Gobain in erster Linie, von den Untersuchungen früherer und neuerer Zeit in der Praxis Gebrauch gemacht hat. Zuerst suchte man, auf die Untersuchungen von Pelouze, Vogel, Reischauer und Anderen gestützt, den Kieselsäuregehalt zu erhöhen, musste aber davon abstehen und gelangte schliesslich durch Vermehrung des Kalk- und Verminderung des Alkalizusatzes, indem man gleichzeitig durch Einführung von zweckmässiger construirten Oefen die Schwierigkeiten, welche die vermehrte Schwerschmelzbarkeit dieser Glassätze mit sich brachte, überwand, zur Fabrikation eines widerstandsfähigeren, sich längere Zeit auch auf der Oberfläche ganz unverändert haltenden Glases.

Neuerdings hat E. Siegwart [3]) Untersuchungen über das Erblinden angestellt und folgende Resultate erhalten, durch welche die

[1]) R. Weber, Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. in Preuss. 1863, 31. Wagn. Jahresber. 1863. 391. [2]) Benrath, Wagn. Jahresber. 1868, 377. [3]) Siegwart, Dingl. pol. J. CCV, 39. Wagn. Jahresber. 1872, 404.

Ergebnisse früherer Arbeiten berichtigt resp. ergänzt werden. Beim Blindwerden wirken hauptsächlich die Feuchtigkeit, die Kohlensäure und das Ammoniak der Atmosphäre. Dieselben erhalten die Oberfläche des schlecht zusammengesetzten Glases feucht und zersetzen sie in der Weise, dass sich die Alkalien und der Kalk von der Kieselsäure trennen. Die ersteren werden vom Regen weggespült, während der Kalk und die Kieselsäure sich als dünnes, ein eigenthümliches Irisiren bewirkendes Häutchen auf der Oberfläche ablagern. Von Einfluss auf das spätere Erblinden des Glases ist auch ein Gehalt desselben an Schwefelsäure und die Operation des Streckens der Tafeln. Hierbei verflüchtigt sich auf der dem Streckfeuer ausgesetzten Seite stets etwas Alkali und Schwefelsäure, wodurch diese Seite kieselsäurereicher und resistenzfähiger wird. Die mit den Strecksteinen in Berührung kommende Seite der Glastafeln wird dagegen durch das Strecken disponirter zu der obigen Art des Entglasens gemacht. Schwitzende d. h. zum Erblinden geneigte Glasscheiben werden bei der Einwirkung von Feuchtigkeit auf dieser Seite nach kurzer Zeit trübe und scheiden nach Siegwart Krystalle, welche sowohl Schwefelsäure als auch Natron enthalten, ab.

Von grossem Interesse sind die Veränderungen in der Färbung, welche verschiedene Gläser erleiden. Die Atmosphäre und das Licht üben hierbei einen grossen Einfluss aus. Der Farbenwechsel tritt in zwei Formen auf. Das Glas nimmt statt der ursprünglich grünlichen Farbe eine gelbliche oder eine violette an.

Frühere Untersuchungen von Bontemps u. Splittgerber hatten gezeigt, dass Kohle und Schwefel im Stande seien, das Glas gelb zu färben.

Pelouze [1]) untersuchte den Einfluss anderer Metalloïde auf die Färbung des Glases, fand aber einzig und allein die färbenden Eigenschaften des Schwefels und dessen Alkali- und Erdalkaliverbindungen bei chemisch reinem, d. h. von Alkalisulfat freiem Glase bestätigt. Die mehr oder weniger gelbe Färbung, welche aus unreineren Materialien hergestellte Gläser bei der Behandlung mit Kohle, Bor, Silicium, Wasserstoff annehmen, ist eine Folge der reducirenden Einwirkung dieser Stoffe auf das stets vorhandene Alkalisulfat, denn vollständig reines d. h. alkalisulfatfreies Glas verhält sich gegen diese Körper indifferent. Die durch Sulfide der Alkali- oder Erdalkalimetalle hervorgerufene Färbung nimmt beim Erwärmen bis zur dunklen Rothgluth an Intensität zu, darüber hinaus bis zur Schmelz- resp. Erweichungstemperatur wiederum ab.

Splittgerber [2]) glaubt diese Erscheinung dem Wechsel des Zustandes des Schwefels in den Sulfüren zuschreiben zu können, welcher hierbei in andere allotrope Modificationen übergeführt werde.

---

[1]) Pelouze, Compt. rend. LXI. 615; Dingl. pol. J. CLXXV; 386. Wagn. Jahresber. 1865, 422. [2]) Splittgerber, Compt. rend. LXII, 352; Journ. f. prakt. Chem. IIL, 121; Wagn. Jahresber. 1866, 318.

Durch die Färbung, welche der Schwefel dem Glase ertheilt, erklärt Pelouze [1]) die auffallende Erscheinung, dass Gläser bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes gelb werden, auf einfache Weise. Jede Glassorte des Handels, selbst die weisseste, zeigt in dicken Schichten eine grünliche Färbung, welche dem vorhandenen Eisenoxydul zuzuschreiben ist. Da nun gleichzeitig Alkalisulfat vorhanden ist, so vollzieht sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes eine Reduction des Sulfates zu Sulfür, welches die gelbe Färbung bewirkt. Verstärkt wird die Intensität derselben noch dadurch, dass das gebildete Eisenoxyd das Glas weniger grün zu färben im Stande ist, als die äquivalente Menge Oxydul. Das umgekehrte Verhalten solcher gelb gewordenen Gläser beim Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth, d. h. die Annahme der ursprünglichen Farbe, ist dann ein einfacher Oxydationsprocess des vorher vorhanden gewesenen Sulfüres auf Kosten des Eisenoxydes. Gleichzeitig erklärt diese Reaction die von Splittgerber beobachtete Erscheinung, dass das durch Kohle, Schwefel oder andere reducirende Substanzen erzeugte gelbe Glas beim Erhitzen sich nicht entfärbt, denn es kann neben dem Sulfür in diesem Falle nur Eisenoxydul zugegen sein, eine Oxydation also nicht eintreten.

Auf ähnliche Weise wie das Gelbwerden glaubt Pelouze [2]) die von Faraday 1824 zuerst beobachtete Erscheinung, dass farbloses Glas bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes zuweilen violett wird, erklären zu können. Indem er annimmt, dass durch Zusatz von Braunstein als Entfärbungsmittel zu eisenoxydulhaltigem Glase schwächer färbendes Eisenoxyd und farbloses Manganosilicat entsteht, schliesst er, dass die durch das Sonnenlicht bewirkte Violettfärbung auf einer Oxydation des Manganosilicates zu Manganisilicat und der Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul beruht. Bei der Entfärbung des violetten Glases durch Erhitzen zur Rothgluth geht dann der nämliche, bereits erläuterte Oxydationsprocess, wie bei dem Einschmelzen des Glassatzes vor sich. Anderer Ansicht ist Bontemps [3]). Schon 1867 weist er darauf hin, dass möglicherweise das Manganoxyd eine Rolle bei der Gelbfärbung spiele. Gestützt auf die Erfahrung, dass von ihm für Fresnel aus Natronkalkglas gefertigte, durch Braunstein entfärbte Linsen für Leuchtthürme nach kurzer Zeit durch das Licht gelb wurden, während solche ohne Manganzusatz unverändert blieben, glaubt Bontemps dem Manganoxyd den gelbfärbenden Einfluss zuschreiben zu müssen. Seine Erfahrungen haben ihm ferner gezeigt, dass nur die Kaligläser die Eigenschaft besitzen, am Lichte violett zu werden, während Natrongläser sich gelb färben.

---

1) Pelouze, Wagn. Jahresber. 1867, 352. 2) Pelouze, Wagn. Jahresber. 1867, 355. 3) Bontemps, Compt. rend. CXIV, 228; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 324; Wagn. Jahresber. 1867, 357.

Die Erfahrungen von Gaffield [1]), wonach alle Gläser, mit Ausnahme bleihaltigen Krystallglases und eines optischen Glases, nach einjähriger Einwirkung des Lichtes ausser der Nuancirung nach Gelb und Purpur auch eine solche nach Gelbgrün, Blaugrün und Blau zeigten, bestätigten die Ansicht von Bontemps noch weiter und veranlassten ihn zu folgenden Schlüssen [2]):

Der Uebergang der weissen Farbe des Glases durch Sonnenlicht in eine gelbe und später blaue- oder violette ist eine combinirte Wirkung der Oxyde des Mangans und des Eisens. Eisenoxydul färbt das Glas blau, Oxyd jedoch gelb; die grüne Farbe ist somit eine Mischung beider. Durch Sonnenlicht wird zunächst das Eisenoxydul oxydirt, das grüne Glas wird somit gelb. Durch weitergehenden Einfluss des Lichtes wird auch das immer vorhandene zum Entfärben der ursprünglichen Glasmasse absichtlich hinzugesetzte Mangan oxydirt. Das dadurch entstehende Violett giebt mit dem Gelb des Eisens die zwiebelrothe Färbung, die endlich durch noch längere Einwirkung des Sonnenlichtes in ein deutliches Violett übergeht.

In wie weit derartige Speculationen eine wirkliche Berechtigung besitzen, kann noch nicht entschieden werden. C. Flagey [3]) versagt den angeführten Ansichten seine Zustimmung und glaubt sogar, dass sie im directen Widerspruch mit den Ergebnissen der Praxis stehen. Da man guten Glassätzen stets Natronsalpeter hinzufügt und die verhältnissmässig geringe Menge des vorhandenen Eisenoxyduls durch den Sauerstoff des letzteren Salzes bereits vollständig oxydirt wird, so kann nach Flagey's Meinung von einer Reduction der Oxyde des Mangans auf dem angegebenen Wege nicht wohl die Rede sein. Ausserdem ist das Manganviolett ein sehr rothes Violett, welches wohl mit Grün aber nicht mit Gelb complementär ist. Zur Erzeugung eines farblosen Natronglases ist stets Kobaltoxyd erforderlich, da das Natronglas bekanntlich immer etwas gelber als das Kaliglas ist. Während bei diesem Manganoxyd ausreicht, um die blaugrüne Färbung zu verdecken, giebt bei jenem das Rothviolett des Manganoxydes mit dem Gelbgrün des Glases ein röthliches Gelb, welches durch das complementäre Blau des Kobaltoxydes beseitigt wird. Das Erscheinen der rothvioletten Farbe durch Sonnenlicht giebt Flagey zu und erklärt diese Thatsache durch einen zu hohen Mangangehalt des Glases, dessen ursprünglich rothe Farbe durch Umrühren mit frischen Holzstangen, d. h. durch Reduction des im Ueberschuss vorhandenen Manganoxyds zu Oxydul zum Verschwinden gebracht sei. Durch Aufnahme von Sauerstoff am Sonnen-

---

[1]) Gaffield, Technologiste 1868, 241. Dingl. pol. J. CXCI, 81. Wagn. Jahresber. 1868, 371. [2]) Bontemps, Compt. rend. LXIX. 1075. Dingl. pol. J. CXCV, 64. Wagn. Jahresber. 1870, 270. [3]) Flagey. Annal. d. Gen. civil 1869, Oct. 732. Polyt. Centralbl. 1870, 608. Wagn. Jahresber. 1870, 273.

licht findet wiederum eine Oxydation des Manganoxyduls statt und diese bewirkt die Herstellung der ursprünglichen Farbe. Schliesslich macht Flagey noch auf die Anwendung von Nickel an Stelle von Mangan aufmerksam. Durch Nickeloxydul erzielt man eine gleichbleibendere Färbung, freilich spielt die dadurch hervorgerufene Nuance leicht ins Bräunliche und verleiht dem Glase ein düsteres Aussehen.

Fabrikation des Glases.

Was nun den eigentlich praktischen Theil der Darstellung des Glases anbetrifft, so bemerkt man in neuerer Zeit zunächst das Bestreben, billigere Materialien als Flussmittel, also als Ersatz der Alkalien einzuführen. Einmal sind es Barytverbindungen, ein anderes Mal Fluorsalze, welche letztere, so lästige Abfälle sie auch bei der Kryolithsodafabrikation sind, in der Glasindustrie doch eine wichtige Rolle spielen.

Betreffs der Einführung des Barytes in der Form von kohlensaurem und schwefelsaurem Barium finden sich folgende Notizen:

Einige Hütten Frankreichs und Belgiens sollen schon früher Schwerspath verarbeitet haben, doch sind die Mittheilungen darüber ziemlich dürftig. Péligot[1]) erwähnt zwar einige in St. Gobain ausgeführte Versuche zur Herstellung eines alkalifreien Barytglases mittelst künstlichen kohlensauren Bariums, macht aber keine näheren Mittheilungen, sondern spricht nur die Ansicht aus, dass das kohlensaure Barium sich möglicherweise als Flussmittel Eingang verschaffen werde.

P. Flamm[2]) theilt mit, dass auch Schwerspath vielfach Verwendung finde und dass der Zusatz bis auf 15 p. C. von der Sandmenge gesteigert, der von Natriumsulfat aber um 7 p. C. verringert werden könne.

Jeanne[3]) giebt zwar Glassätze aus schwefelsaurem Barium an, Benrath bezweifelt jedoch deren erfolgreiche Anwendung in der Praxis.

Am eingehendsten hat Benrath[4]) die Verwendbarkeit des Barytes durch praktische Versuche und wissenschaftliche Untersuchungen studirt und seine Resultate in einer Broschüre veröffentlicht. Hiernach lassen sich Gläser, deren Zusammensetzung den Formeln $Na_2 Ba Si_6 O_{14}$ resp. $K_2 Ba Si_6 O_{14}$ nahezu entspricht, welche also dem guten Tafelglas des Handels analog zusammengesetzt sind, sowohl aus kohlensaurem als aus schwefelsaurem Barium herstellen. Sie schmelzen leichter, haben ein höheres Volumgewicht und einen grösseren Glanz als die Alkali-

---

[1]) Péligot, Annal. d. Conserv. 1862, 441. Benrath, Barytgläser 7. [2]) P. Flamm, Verrier d. XIX, siècle 1863, 51. Benrath, Barytgläser 8. [3]) Jeanne, Monit. scientif. 1868, 1042. D. Industr. Ztg. 1861, 519. Wagn. Jahresber. 1868, 369. [4]) H. E. Benrath, Beiträge z. Chem. d. Glases Dorpat, C. Mattiesen 1871.

kalkgläser. Die Annahme, dass man in den Glassätzen der gesammten Menge der Alkalien Barytverbindungen substituiren könne, welcher man namentlich früher häufig begegnete, hat dagegen Benrath nicht vollkommen bestätigt gefunden. (Vergl. auch S. 528 d. Ber.)

Das z. B. von Péligot erwähnte in St. Gobain fabricirte und von Benrath nochmals dargestellte und untersuchte Glas, dessen Zusammensetzung durch die Formel $Ca_2 Ba Si_6 O_{15}$ ausgedrückt wird, erwies sich zwar leicht schmelzbar, hatte ein hohes Volumgewicht, besass aber wie die Alkalibleigläser die Neigung, streifig zu werden und erwies sich wenig widerstandsfähig bei der Einwirkung chemischer Agentien. Schon verdünnte Salzsäure z. B. entzog dem Glase nach kurzer Zeit sehr beträchtliche Mengen Baryt. Diese letztere Eigenschaft zeigten alle untersuchten Gläser dieser Art. Setzte man mehr Kieselsäure hinzu, als es das Bisilicat $R'' Si O_3$ verlangt, so entstanden Schwierigkeiten in der Herstellung; das Glas wurde zu schwerschmelzbar und blieb immer streifig. Der Baryt ist danach nicht geeignet, die Alkalien vollständig bei der Glasfabrikation zu ersetzen.

Endlich untersuchte Benrath [1]) auch die Alkalikalkbarytgläser (halbkrystallähnlich) von Neuem. Er glaubt diesen Sorten als billigen Vertretern der leichteren Krystallsorten ein günstiges Prognostikon stellen zu können. Die Gläser von der Zusammensetzung $Na_2 Ca Ba Si_9 O_{21}$ sind zwar etwas schwerer schmelzbar als Alkalikalkgläser, entglasen aber selbst bei langsamem Abkühlen nicht und sind unempfindlich gegen Rauch, welche vortheilhafte Eigenschaft die bleihaltigen Gläser nicht besitzen. Weder durch Verminderung des Alkaligehaltes noch durch Erhöhung des Alkali-, Baryt- oder Kalkgehaltes konnten brauchbare Gläser erhalten werden. Es ist somit der Barytzusatz an gewisse Grenzen gebunden.

Wie schon angedeutet, versuchte man, auch die lästigen Nebenproducte der Kryolithsodaindustrie bei der Glasfabrikation in geeigneter Weise zu verwerthen.

Combe u. Wright [2]) empfehlen Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbarium als Ersatz des Kalkes und Kieselfluorkalium als Ersatz der Pottasche, welche Vorschläge jedoch F. Stolba [3]) wegen der lästigen Entwickelung von Fluorsilicium für ungeeignet hält; E. Richters [4]) dagegen befürwortet die Anwendung des Fluorcalciums. Die Resultate, welche er mit demselben auf einer schlesischen Hütte erzielt hat, sind sehr beachtenswerth. Er ersetzte nicht nur den Kalk vollständig durch Fluorcalcium, sondern fand auch, dass man bei Anwendung desselben

---

[1]) Benrath, Glashütte 1872, No. 16. 61. Wagn. Jahresber. 1872, 395.
[2]) Combe und Wright, Gen. industr. 1864. Janv. 50. Wagn. Jahresber. 1864, 310. [3]) F. Stolba, J. f. prakt. Chem. IVC, 54. Wagn. Jahresber. 1865, 420. [4]) E. Richters, Dingl. pol. J. CXCI 301. Wagn. Jahresber. 1869, 333.

den Sulfatzusatz um 50 p. C. vermindern kann. Dieses sehr günstige Ergebniss ist höchst wahrscheinlich der Leichtschmelzbarkeit des Fluorcalciums zuzuschreiben, welches im Verein mit dem Sulfat schneller, als dies bei den gewöhnlich benutzten Glassätzen der Fall ist, die Aufschliessung der schwer schmelzbaren Bestandtheile des Satzes bewirkt.

Kryolith direct dem Satze für Milchglas beizufügen hat man, wie Weiskopf [1]) berichtet, schon seit einiger Zeit in mehreren böhmischen und schlesischen Glashütten versucht und bewährt gefunden.

E. T. Ellis [2]) stellt ein sehr schönes, gut form- und leicht schleifbares Milchglas aus 1 Thl. Kryolith und 2 bis 4 Thln. Quarz dar; er nennt dasselbe *Hot cast porcelain*. Benrath [3]) hat dasselbe untersucht und in demselben 67 p. C. Kieselsäure, 11 p. C. Thonerde, 20 p. C. Natron gefunden. Dies stimmt jedoch nicht mit der gleichzeitig veröffentlichten Analyse von Williams [4]) überein; denn dieser fand neben 63·8 p. C. Kieselsäure, 7·86 p. C. Thonerde und 10·51 p. C. Natron noch 7 p. C. Zinkoxyd und 8 p. C. Fluor, so dass er sich veranlasst sieht, dieses Kryolithglas als ein Zink-Natron-Thonerdesilicat anzusehen, dem Kieselfluornatrium als Ersatz des Calciumphosphates beigemengt sei. (Vergl. S. 675 d. Ber.)

Wie übrigens W. J. Cheyney [5]) berichtet, kann ein dem *Hot cast porcelain* sehr ähnliches Glas durch Anwendung von Flussspath an Stelle des Kryoliths erzeugt werden.

Zur Beseitigung der lästigen Gase bei der Kryolithglasfabrikation schlägt Benrath [6]) vor, das entwickelte Fluorsilicium in Kammern zu leiten und dort mit Wasser in Berührung zu bringen, wodurch Kieselfluss- und Kieselsäure gebildet werden. Letztere ist wie schon 1867 Gossage empfohlen hat, ein gutes Material für die Wasserglasfabrikation. Noch seien als neue Materialien für die Glasindustrie der von O. Schür [7]) für die Milchglasfabrikation vorgeschlagene Bakerguano, die von Schwarz [8]) für ordinäres Flaschenglas empfohlenen manganhaltigen Hochofenschlacken, ferner die durch Kalk gefällten Rückstände von der Chlorkalkfabrikation als Ersatz des Braunsteins erwähnt. Banc Pasteur & Co. in Rachec [9]) verwenden statt Kalkstein den Kalkabsatz der Zuckerraffinerien für Fenster- und Flaschenglas.

---

[1]) Weiskopf, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 180. Wagn. Jahresber. 1868, 371. [2]) E. T. Ellis, Chem. News 1868, No. 423, 173. Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 340. Wagn. Jahresber. 1868, 370. [3]) Benrath, Dingl. pol. J. CXCII, 239. Wagn. Jahresber. 1869, 329. [4]) C. P. Williams, Chem. News. 1869. No. 502. 23. Dingl. pol. J. CXCII, 412. Wagn. Jahresber. 1869, 331. [5]) W. J. Cheyney, Wagn. Jahresber. 1869, 332. [6]) Benrath, Wagn. Jahresber. 1869, 329. [7]) O. Schür, Dingl. pol. J. CLXIII, 27. Polyt. Centralbl. 1863, 250. [8]) Schwarz, Dingl. pol. J. CCV, 422; Wagn. Jahresber. 1872, 401. [9]) Banc Pasteur & Co., Bull. soc. chim. 1873, 19, 140; Wagn. Jahresber. 1873, 463.

Wichtig ist die Erfindung Lamy's [1]), nämlich die Herstellung eines Glases für optische Zwecke aus Thalliumsalzen. Das Thalliumglas, in dem das Kali resp. das Blei durch Thallium ersetzt ist, zeichnet sich durch ein sehr starkes Brechungsvermögen vor allen anderen Gläsern aus, weshalb es bei der Darstellung von optischen Gläsern und künstlichen Edelsteinen neuerdings vielfach in Anwendung gebracht wird.

Verarbeitung des fertigen Glases. Auch in Bezug auf die Verarbeitung des fertigen Glases sind Fortschritte zu verzeichnen, so namentlich bei der Spiegelfabrikation. Man hat sich bemüht, an Stelle des Zinnamalgames andere Beläge in Anwendung zu bringen, welche schneller als der bisher benutzte Belag und ohne Nachtheil für die Gesundheit der sie handhabenden Arbeiter herzustellen sind. Die Bereitung von Silberspiegeln verdient zunächst Erwähnung und die Literatur der letzteren Jahre bietet hierzu eine grössere Anzahl verschiedener Vorschriften.

Martin [2]) gründet sein Verfahren auf die Eigenschaft des Invertzuckers, Silber aus einer durch Natronlauge und Ammoniak alkalisch gemachten Silberlösung niederzuschlagen. Der Invertzucker wird für diesen Zweck mit Hülfe von Salpetersäure aus Candiszucker dargestellt. Die Versilberung geschieht im zerstreuten Tageslichte. Der Martin'sche Process ist ausführlich in Wagner's Jahresbericht von 1869, 345 geschildert.

Das E. Bothe'sche Verfahren [3]) ist eine Erweiterung des Verfahrens von Petitjean und Cimey. Bothe benutzt als Reductionsflüssigkeit eine Lösung von weinsaurem Silber, welche aus salpetersaurem Silber und Seignettesalz hergestellt wird. Bei Anwendung von Seignettesalz wird ein dichter weisser Silberniederschlag erhalten und die Flüssigkeit haftet leicht auf der benetzten Oberfläche.

R. Böttcher [4]) hat dieses Verfahren sowohl in Bezug auf die Zeitdauer als auch in Bezug auf die Zahl und Herstellung der Lösungen vereinfacht.

E. Reichardt [5]) hat gefunden, dass, entgegengesetzt allen früheren Annahmen, die Versilberung besonders von Hohlgläsern nach dem Martin'schen Verfahren leichter und schöner durch starkes Schütteln vor sich gehe.

Sehr interessante und auf eigene Erfahrung basirte Notizen über das Liebig'sche Versilberungsverfahren mit Milchzucker und das von Petitjean mit Weinsäure giebt C. Finkh in Tübingen [6]).

---

1) Lamy, Bull. d. l. soc. chim. 1866, 164. Dingl. pol. J. CLXXXI, 76. Wagn. Jahresber. 1866, 310. 2) Martin, Compt. rend. LVI, 104. Dingl. pol. J. CLXIV, 142. Wagn. Jahresber. 1863, 398. 3) Bothe, J. f. prakt. Chem. VIIIC, 191. Dingl. pol. J. CLXXIII, 292. Wagn. Jahresber. 1864, 315. 4) Böttcher, Polyt. Notizbl. 1864, 300. Wagn. Jahresber. 1864. 316. 5) E. Reichardt, Dingl. pol. J. CLXXVI, 139. Wagn.-Jahresber 1865, 428. 6) C. Finkh, Wagn. Jahresber. 1864, 317.

Nach Carea Lea [1]) erfolgt die Versilberung im Sonnenlichte besser als im gewöhnlichen Tageslicht. Liebig [2]) giebt, um die Uebelstände zu beseitigen, welche sich bei seinem Verfahren in der Praxis herausgestellt haben, nochmals eine ausführliche Beschreibung desselben und genaue Zahlenangaben in Bezug auf Mischungsverhältnisse etc.

Das von Krippendorf [3]) angegebene Verfahren ist eine Modification des Bothe'schen. Endlich giebt noch R. Siemens [4]) ein Verfahren der Versilberung an, welches auf der reducirenden Einwirkung des Aldehydammoniaks auf Silberlösungen beruht. Es ist dies die Reaction, welche bekanntlich von Liebig aufgefunden wurde und denselben zuerst veranlasst hat, Versuche zur Herstellung von Silberspiegeln zu machen.

Eine unangenehme Eigenschaft der Silberspiegel ist, dass die Bilder derselben einen eigenthümlich gelben Farbenton zeigen. Da dieser Fehler in der Natur des Silbers begründet liegt und also nicht durch Abänderungen der verschiedenen Verfahren zu beseitigen ist, da ferner die Oberflächen der Gläser, welche man zur Herstellung von Silberspiegeln benutzen will, wie auch derjenigen, welche mit Zinnamalgam belegt werden sollen, von tadelloser Beschaffenheit und besonders genau parallel sein müssen, so kam man bald dazu, sich nach noch anderen Materialien zum Spiegelbelegen umzusehen, um wennmöglich die zuletzt angeführten Schwierigkeiten vollständig zu überwinden.

Man versuchte zunächst, das Platin den Interessen der Spiegelfabrikation dienstbar zu machen.

Salvétat [5]) berichtet zuerst über die Darstellung von Platinspiegeln nach einem von Dodé angegebenen Verfahren. Dasselbe besteht darin, dass man aus Platinchlorid und Lavendelöl eine Mischung herstellt, welche metallisches Platin in sehr fein vertheiltem Zustande enthält. Diese Mischung wird, mit Bleiglätte und borsaurem Blei als Flussmittel vermengt, auf die Glasplatten aufgetragen und durch Erhitzen in einer Muffel eingebrannt. Weitere Mittheilungen über Platinspiegel bringen Salvétat [6]), Weiskopf [7]) und Jouglet [8]).

Endlich liess Dodé [9]) sich die Herstellung von Spiegeln mittelst einer Legirung von Platin und Gold patentiren. Jedenfalls soll hierbei das Gold die spiegelnde Fläche, die bei den Platinspiegeln stets etwas düster ist, in Bezug auf Helligkeit verbessern.

---

[1]) Carea Lea, Dingl. pol. J. CLXXXII, 24. Wagn. Jahresber. 1866, 321. [2]) J. v. Liebig, Dingl. pol. J. CLXXXVII, 236. Wagn. Jahresber. 1868, 381. [3]) Krippendorf, Dingl. pol. J. CC, 484. Wagn. Jahresber. 1871, 453. [4]) R. Siemens, Polyt. Centralbl. 1872, 1096. Wagn. Jahresber. 1872, 410. [5]) Salvétat, Bull. soc. d'encourag. 1865, 562. Dingl. pol. J. CLXXVII, 79. Wagn. Jahresber. 1865, 429. [6]) Salvétat, Bull. soc. d'encourag. 1865, 526. Dingl. pol. J. CLXXX, 39. Wagn. Jahresber. 1866, 321. [7]) P. Weiskopf, Wagn. Jahresber. 1865, 431. [8]) Jouglet, Monit. scientif. 1869, 613. Wagn. Jahresber. 1869, 350 u. 1870. 280. [9]) Dodé, Bull. soc. chim. 1873. XIX, No. 12, 572. Wagn. Jahresber. 1873, 471.

Interessant ist ein von Kuhlmann[1]) zuerst angegebenes Verfahren, Glasplatten mit eisblumenartigen Verzierungen zu versehen. Kuhlmann benutzt für diesen Zweck concentrirte Salzlösungen (Lösungen von Zinkvitriol oder Bittersalz), welche, wenn man sie, mit etwas Dextrin vermischt, in einer dünnen Schicht auf Glasscheiben aufträgt, beim langsamen Verdunsten eisblumenartige, sehr fest am Glase haftende Krystallgruppen absetzen. Um letztere besser zu fixiren, giebt man den Platten wohl einen Schellacküberzug. Ja man hat sich bemüht, derartige Verzierungen dauernd auf Glasscheiben zu erzeugen.

Nach R. Böttcher[2]) verfährt man dabei in der Schell'schen Glashütte in Offenburg in der Weise, dass man die fraglichen Scheiben mit einer dünnen Schicht Emailpulver überzieht und dann in einen auf — 8° C. abgekühlten mit Wasserdampf gesättigten Raum bringt, wodurch auf der Scheibe Eisblumen entstehen. Das beim Gefrieren des Wassers mechanisch mitgerissene Emailpulver nimmt die Gestalt der Blumen an. Durch Einbrennen in einer Muffel werden dieselben dann dauernd fixirt.

Eine andere Art der Verzierung der Gläser wird durch Aetzen hergestellt, worüber einige Worte Platz finden mögen:

Tessié du Mothay und Maréchal[3]) wenden zu decorativen Zwecken ein Bad aus Fluorwasserstoff-Fluorkalium, Salzsäure und schwefelsaurem Kalium an. Letzteres Salz dient zum Unlöslichmachen des Fluorbleies resp. des Fluorcalciums.

Kessler[4]) empfiehlt, indem er sich über die Methoden des Mattätzens verbreitet, eine Tinte zum Mattschreiben auf Glas. Als Aetzmittel wirkt Fluorammonium.

Liesegang[5]) beschreibt das Siegwart'sche Verfahren, unter Anwendung von Flussspathpulver Photographien auf Glas zu ätzen. Nach der Methode von Weiskopf[6]) wird das Gemenge von Flussspathpulver und Schwefelsäure direct auf die Glasplatte an den zu ätzenden Stellen aufgetragen, und die Wirkung der Flusssäure durch gelindes Erwärmen beschleunigt.

An dieser Stelle dürfte wohl auch noch eine Notiz über die Verwendung des Glases als Gespinnstfaser gestattet sein, welche Brunfaut[7]) giebt. Derselbe stellt Glasfäden in der Dicke von 0·006 bis 0·012 mm her und ist im Stande, dieselben nicht allein glatt zu verweben, sondern

---

[1]) R. Böttcher, Dingl. pol. J. CLXXIV, 84. Wagn. Jahresber. 1864, 313. [2]) R. Böttcher, Wagn. Jahresber. 1866, 321. [3]) Tessié du Mothay u. Maréchal, Compt. rend. LXII, 301. Dingl. pol. J. CLXXXVII, 217. Wagn. Jahresber. 1866, 320. [4]) Kessler, Dingl. pol. J. CLXXXV, 222. Wagn. Jahresber. 1867, 359. [5]) Liesegang, Wagn. Jahresber. 1868, 389. [6]) Weiskopf, Dingl. pol. J. CCVI, 469. Wagn. Jahresber. 1873, 469. [7]) Brunfaut, Wagn. Jahresber. 1868, 391.

auch beliebig zu kräuseln und zu locken. Weitere Mittheilung über diesen Gegenstand giebt Herrmann [1]).

Was die gefärbten Gläser angeht, so verdienen die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen des Goldrubinglases besondere Beachtung. Dieselben behandeln die Constitution dieses eigenthümlichen Glases, über welche die Ansichten seit langer Zeit erheblich von einander abwichen.

Knaffl [2]) hält entschieden an der Ansicht fest, dass das Gold im Rubinglase in der rothen Modification vorhanden sei. Im weissen bis topasfarbenen Glase, wie dasselbe nach dem ersten Schmelzen resultirt, seien, so meint er, alle Modificationen vorhanden, dieselben geben aber, da die Farben derselben complementär seien, keine entschiedene Färbung. Durch das nachherige Anlaufenlassen (bei 200 bis 300°) werde das Gleichgewicht gestört und es bilde sich vorwiegend die rothe Modification. W. Müller [3]) erstreckte seine eingehenden Untersuchungen auf die Menge des Goldes, Zusammensetzung der Gläser, Temperatur und Schmelzdauer, Einfluss der Glasgalle und der Abkühlung auf die Farbe des goldhaltigen Glases und deren Nuancen, auf das Anlaufen etc. Betreffs der Constitution kommt er zu dem Resultate, dass die Frage, wie und in welchem Zustande das Gold sich in dem Rubinglas befinde, experimentell nicht zu entscheiden sei, da die Menge des Goldes selbst im goldreichsten Rubinglase nicht mehr als ein Tausendstel betrage. W. Stein [4]) erklärt die Farbe des Rubinglases nach seiner Theorie der Restfarben durch die Molecularfarbe des in der Glasmasse gelösten Goldes.

Mittheilungen über die Fabrikation des Rubinglases auf der Josephinenhütte bei Schreiberan giebt H. Pohl [5]). Er bestätigt die Herstellung von Rubinglas ohne Zinn und Antimon und giebt Vorschriften zur Erzeugung von massivem Farben- und Ueberfangglas.

Betreffs anderer farbiger Gläser finden sich wenig Notizen; nur die Aventuringläser sind neuerdings mehrfach untersucht worden.

Pelouze [6]) prüfte eine neue Sorte Aventurin, den Chromaventurin mit 6 bis 7 p. C. Chromoxyd, wovon die eine Hälfte chemisch gebunden, die andere in Form von Krystallen und glänzenden Flittern in der Glasmasse vorhanden war. Dieser neue Aventurin soll vor anderen bezüglich der Lichtbrechung, Härte etc. bedeutende Vorzüge haben.

H. Schwarz [7]) theilt seine Erfahrungen betreffend die Darstellung

---

[1]) Herrmann, Wagn. Jahresber. 1872, 408. [2]) Knaffl, Dingl. pol. J. CLXVII, 191. Wagn. Jahresber. 1863, 381. [3]) W. Müller, Dingl. pol. J. CCI, 117. Wagn. Jahresber. 1872, 73. [4]) W. Stein, Dingl. pol. J. CCXXI, 141. Chem. Centralbl. 1873, 91. Wagn. Jahresber. 1873, 468. [5]) H. Pohl, Elsner's chem. techn. Mitth. 1863/64, 73. Wagn. Jahresber. 1865, 422. [6]) Pelouze, Compt. rend. LXI, 613. Dingl. pol J. CLXXIX, 155. Wagn. Jahresber. 1865, 421. (Vergl. auch S. 742 d. Ber.) [7]) H. Schwarz, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 28. Wagn. Jahresber. 1867, 345.

von Aventuringlas mit; dieselben sind jedoch nicht von allgemeinem Interesse. Salvietti[1]) fand in einem venetianischen Aventurin 4 p.C. metallisches Kupfer.

Wasserglasfabrikation[2]). Notizen über die Fabrikation des Wasserglases bietet die Literatur in grösserer Menge. W. Gossage[3]) stellt Natron und Kaliwasserglas durch Zersetzen von Chlornatrium oder Chlorkalium durch Kieselerde bei Gegenwart von Wasserdämpfen dar. Scheurer-Kestner[4]) bringt interessante Mittheilungen über die Fabrikation von kieselsaurem Natrium, O. Schür[5]) theilt sehr gute Sätze für Kali- und Natronwasserglas mit. Sauerwein[6]) kommt auf die schon von Liebig empfohlene Verwendung der Infusorienerde in der Wasserglasfabrikation zurück. (Vergl. S. 297 d. Ber.) Auch an Rathschlägen zur Verwendung des Wasserglases fehlt es nicht, nur lässt sich zur Zeit noch nicht beurtheilen, wie weit dieselben sich bewährt haben.

Glasöfen. Von grösster Bedeutung sind die Verbesserungen der bei der Glasfabrikation in Anwendung kommenden Apparate und namentlich der Schmelzöfen, welche die letzte Zeit gebracht hat. Durch die Construction von Oefen, welche gestatteten, nicht nur das bislang angewandte Brennmaterial vollständiger auszunutzen, sondern für die nämlichen Zwecke und mit gleichem Erfolg auch Brennmaterial geringerer Qualität, also billiger zu beschaffendes, zu verwenden, gelang es, vorher unerreichte Hitzegrade zu erzielen; man wurde dadurch in den Stand gesetzt, Folgerungen, welche sich aus den vorhandenen wissenschaftlichen Untersuchungen ergaben, praktisch zu verwerthen.

Epochemachend für die Glasfabrikation ist unbedingt der von Hrn. Siemens construirte Schmelzofen mit Regenerativfeuerung, welcher nach dem Erfinder Siemensofen genannt worden ist und über dessen Einrichtung Heeren[7]) eingehend berichtet. Die Abhandlung ist der Schrift von Siemens „On a regenerative furnace", Birmingham 1862, entnommen und schildert sehr ausführlich die Generatoren, den Hafenofen und die Regeneratoren. Trotz vielfach erhobener Einsprachen[8]) fand der Siemensofen immer mehr und mehr Eingang, so dass bis Februar 1869[9]) in Deutschland allein in 30, im Ausland ebenfalls in 30 Hütten Regenerativöfen im Betrieb waren und Ausgezeichnetes leisteten. Als

---

[1]) Salvietti, Chem. News 1869, 213. Wagn. Jahresber. 1869, 329.
[2]) Siehe auch R. Biedermann, Siliciumverbindungen, S. 294 d. Ber.
[3]) W. Gossage, Lond. Journ. of arts 1863. March, 154. Dingl. pol. J. CLXVIII, 224. Wagn. Jahresber. 1863, 225 u. 346. [4]) Scheurer-Kestner, Repert. d. chim. appl. 1863, 150. Polyt. Centralbl. 1863, 1240. Wagn. Jahresber. 1863, 347. [5]) O. Schür, Wagn. Jahresber. 1867, 344. [6]) Sauerwein, Pol. Centralbl. 1864, 696. Wagn. Jahresber. 1864, 259. [7]) Heeren, Hannöv. Mitthl. 1863, I. Polyt. Centralbl. 1864, 247. [8]) Schweiz. Jahresber. 1865, 772; Dingl. pol. J. CLXXXII, 114. [9]) Wagn. Jahresber. 1869, 351.

Brennmaterial dienen meist Torf und Braunkohle, selten Holz oder Steinkohle. Uebelstände die sich hier und da zeigten, waren stets unschwer zu beseitigen. Benrath [1]) berichtet über lästige Ansammlungen von Theer in den Gascanälen, sowie über eine Unvollkommenheit der Aufgebevorrichtung. Beide Uebelstände waren durch locale Verhältnisse hervorgerufen; dadurch nämlich, dass man nur mit Fichtenholz heizen konnte. Benrath zeigt, auf welche Weise man derartige Schwierigkeiten leicht überwinden kann. Die Erfolge seines Ofens veranlassten Siemens noch einen Schritt weiter zu gehen und die verschiedenen Perioden des Glasbildungsprocesses in ein und demselben Raum ununterbrochen vor sich gehen zu lassen. Er construirte zu diesem Zwecke einen Hafen [2]), welcher durch zwei Scheidewände in drei Abtheilungen getheilt war, von denen die eine zum Einschmelzen, die andere zum Läutern und die dritte als Arbeitsraum diente. Da die Glasmasse in dem Maasse ein grösseres Volumgewicht annimmt, als der Schmelzprocess sich seiner Vollendung nähert, so sammelt sich in dem ersten Raume die bestgeschmolzene Masse am Boden an und kann von hier durch einen verticalen Canal in die obere Abtheilung der zweiten Kammer gelangen, in welcher dieselbe unter dem Einfluss der directen Ofenhitze geläutert wird. Das vollständig geläuterte Glas sinkt zu Boden und tritt hier durch einen horizontalen Canal in die dritte kühlere Abtheilung, in den Arbeitsraum, welcher oben durch einen Helm verdeckt und gegen die Flamme geschützt ist. Die ausgezeichneten Resultate, welche Siemens mit diesem Hafen erzielte, führten ihn zur Construction eines neuen Ofens, des sogenannten continuirlich wirkenden Wannenofens, bei welchem das Auswechseln der Hafen vollständig vermieden wird. Die Einrichtung dieses Ofens ist in den unten citirten Abhandlungen [3]) ausführlich beschrieben worden. Friehling hat den Wannenofen praktisch erprobt und bestätigt die gerühmten Vorzüge desselben in Bezug auf Gleichmässigkeit der Temperatur, Dauerhaftigkeit und Productionsfähigkeit.

Von anderen Ofensystemen, welche neben dem System Siemens in Vorschlag gebracht wurden, sind noch zu erwähnen: Der Glasofen mit Gasfeuerung für Krystallglas mit offenen Häfen von Prunier, Mignot & Guitta [4]) und der Etagenofen von Devillez [5]), in welchem die Häfen etagenförmig übereinander angeordnet sind. Die Glasmasse wird aus den obersten Schmelzhäfen in die darunter befindlichen Läuterhäfen und aus diesen in die unteren Arbeitshäfen abgelassen.

---

[1]) Benrath, Polyt. Centralbl. 1870, 465. Wagn. Jahresber. 1870, 285. [2]) Ferd. Steinmann, Polyt. Centralbl. 1870, 1113. Wagn. Jahresber. 1870, 281. [3]) Ferd. Steinmann, a. a. O. Wedding, Dingl. pol. J. CCIV, 190. Wagn. Jahresber. 1872, 389. Friehling, Dingl. pol. J. CCIII, 14. Wagn. Jahresber. 1872, 390. [4]) Prunier, Mignot u. Guitta, Bullet. soc. d'encourag. 1865, Juillet, 388. Wagn. Jahresber. 1865, 431. [5]) Devillez, Ber. chem. Ges. 1873, 1271. Wagn. Jahresber. 1873, 463.

Der Helff'sche Ofen [1]) ist ebenfalls ein Regenerativofen mit Generatorfeuerung. Die nöthige Luftmenge sowohl für die Generatoren als auch für den Ofen selbst wird durch einen Ventilator zugeführt.

Eine äusserst interessante umfassende Untersuchung über den Schmelzpunkt und die Schmelzdauer bei den verschiedenen Glasschmelzöfen hat C. Schinz [2]) veröffentlicht. Leider gestattet der Raum nicht, auf dieselbe näher einzugehen.

Kühlöfen. Auch in der Construction der Kühlöfen sind Fortschritte zu verzeichnen.

J. Armengand [3]) und R. Ziebarth [4]) beschreiben und empfehlen einen von Dillinger (Glashütte Landquart, Graubünden) erbauten Kühlofen für Tafelglas, bei welchem die Tafeln, in einen eisernen Wagen eingelegt, den Kühlcanal passiren. Dieses System vermeidet die Uebelstände der alten Oefen, in welchen die Platten schräg aufwärts gestellt werden. Noch mehr Erfolg als dieser Ofen hat der Kühlofen für Fensterglas von Bievez [5]) gehabt. Das Eigenthümliche der Construction dieses Ofens ist ein Kühlcanal, welcher mit einem unter die Sohle des Canals versenkbaren resp. über dieselbe hebbaren eisernen Rahmenwerk versehen ist. Dasselbe ist ausserdem noch durch einen Hebelmechanismus um die Länge einer Glastafel in der Längsachse des Kühlcanales verschiebbar, so dass, wenn am vorderen Ende eine gekühlte Tafel herausgezogen wird, sämmtliche Tafeln um diese Länge nach vorn gezogen werden. Durch das Einschieben und Versenken des Rahmens in die Sohle ist am hinteren Theile Platz zur Aufnahme einer gestreckten Tafel entstanden. Der Streckofen enthält drei abwechselnd zur Benutzung gelangende Wagen mit Strecksteinen.

Endlich ist noch auf die Beschreibung des Flamm'schen [6]) Streckofens für Fensterglas zu verweisen.

Die Auszeichnungen für Glas auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe IX. „Stein-, Thon- und Glaswaaren-Industrie" vermerkt.

---

[1]) J. Helff, Polyt. Centralbl. 1871, 516. Wagn. Jahresber. 1871, 396. [2]) C. Schinz, Dingl. pol. J. CLXXXII, 206. [3]) J. Armengand, Dingl. pol. J. CLXXXII, 19. [4]) R. Ziebarth, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen 1867, 342. Wagn. Jahresber. 1867, 343. [5]) D. Bievez, Bull. soc. d'encour. 1868, Avril, 207; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 312; Wagn. Jahresber. 1868. 392. [6]) Gonoyeux, Annal. d. Gén. civil 1869, Janv. 36; Polyt. Centralbl. 1869, 1235; Wagn. Jahresber. 1869, 329.

Ueber Chromverbindungen.

Von Dr. Jul. Uppenkamp,
Assistenten am Universitätslaboratorium zu Berlin.

Sämmtliche Chrompräparate, welche uns von der Industrie geliefert werden, haben ihren Ursprung im Chromeisenstein. Andere Mineralien, wie das Rothbleierz, sind zwar von hohem wissenschaftlichen Interesse, für die Technik jedoch von keiner Bedeutung.

Vorkommen. Der Chromeisenstein findet sich fast in allen Ländern. Daubreé [1]) erwähnt als Fundorte dieses Minerales Alt-Orsowa im Banat, Norwegen, welches jährlich circa 160 000 Kg nach Hamburg und Holland ausführe, die Umgegend von Jekaterinenburg, wo das Mineral in ungeheueren Blöcken vorkomme, ferner Griechenland und verschiedene Gegenden Amerikas. Schliesslich macht er noch auf das an Chromoxyd sehr reiche Erz von Neu-Caledonien aufmerksam. Es ist übrigens auch noch das auf den shettländischen Inseln vorkommende Mineral zu erwähnen, da es in beträchtlicher Menge verarbeitet wird.

Der Chromeisenstein findet sich meist derb in krystallinischen Massen, die einen unvollkommen muschligen Bruch haben. Er kommt jedoch auch in Krystallkörnern vor, z. B. in dem Mineral von Ile-à-Vaches. Die Krystalle gehören dem tesseralen System an, und ihre Kernform ist das Octaëder. Das Mineral ist von wechselndem Aussehen, fett- bis metallglänzend, eisen- bis pechschwarz. Es kommt niemals auf Gängen oder Lagern vor, sondern findet sich immer in Nestern zu mehr oder weniger grossen Massen im Muttergestein eingeschlossen. Sehr häufig kommt dasselbe mit Serpentin und dem denselben begleitenden Talk- und Chloritschiefer vor.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des im Handel vorkommen-

[1]) Daubrée, Rapport du Jury intern. Paris 1868, V, 186.

den Minerals sind Kieselsäure, Thonerde und Magnesia. Clouet [1]), der eine ganze Reihe von Analysen des Erzes von dem verschiedensten Herkommen ausführte, fand bis zu 43·40 p. C. Bergart als verunreinigende Beimengung.

Der Gehalt an Eisenoxydul wechselte von 18·18 bis 48·46 p. C., der des Chromoxyds schwankte zwischen 31·48 bis 58·00 p. C.

Von der begleitenden Bergart abgesehen ist der Chromeisenstein stets eine dem Spinell analog zusammengesetzte Verbindung. Das Chromoxyd des Minerals kann durch andere Sesquioxyde, wie Eisenoxyd und Thonerde, das Eisenoxydul durch andere Monoxyde, wie Magnesia, vertreten werden.

Verarbeitung des Chromeisensteins. Dieses Mineral, die Quelle aller Chrompräparate, wird zunächst in das Chromat des Kaliums oder auch wohl des Calciums verwandelt.

A. W. Hofmann [2]) giebt in seinem Ausstellungsberichte eingehende Nachrichten über die allmälig in diesem Processe zur Geltung gekommenen Verbesserungen. Vor 1820, als man das Kaliumbichromat nur zur Darstellung des Chromgelbs anwendete, wurde es durch Calciniren des Minerals mit dem kostbaren Salpeter dargestellt. Als jedoch im genannten Jahre Köchlin das Kaliumbichromat in die Türkischroth-Färberei einführte, und auch bald andere Anwendungen in den verschiedensten Zweigen der Industrie folgten, wurde der Verbrauch des Salzes bald ein so bedeutender, dass dadurch der Impuls zur Verbesserung dieser verhältnissmässig theueren Darstellungsmethode gegeben war. Man ersetzte zunächst den Salpeter durch Potasche, und oxydirte den Chromeisenstein in einem geeigneten Ofen mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs. Ein wesentlicher Fortschritt wurde zunächst von Stromeyer in Norwegen gemacht, welcher der Potasche eine geeignete Menge Kalk zusetzte. Es wird hierdurch nicht nur an Alkali gespart, sondern die Oxydation wird auch wesentlich erleichtert, indem die Mischung im Ofen eine breiige Consistenz annimmt, in Folge deren man die Oberfläche von Zeit zu Zeit erneuern und so nach und nach die ganze Masse dem oxydirenden Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs aussetzen kann. Bei Anwendung von Alkali allein schmilzt die Masse zu einer dünnen Flüssigkeit, in welcher das Mineral zu Boden sinkt und so dem oxydirenden Einflusse der Luft entzogen wird.

Zur Darstellung des Kaliumbichromats verfährt man in der Regel folgendermaassen: der Chromeisenstein wird, nachdem er geglüht, ge-

[1]) Clouet, Ann. chim. phys. [4] XVI, 90. Dingl. pol. J. CXCIII, 33. Wagn. Jahresber. 1869, 300. [2]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863, 73 bis 75.

pocht und fein gemahlen ist, mit Kalk und Potasche vermischt. Die bei 150° getrocknete Mischung wird im Flammofen bei starker Rothgluth dem oxydirenden Einflusse der Luft preisgegeben, wobei man die Oberfläche der Masse fortwährend durch Umrühren erneuert. Nach Beendigung des Röstens nimmt man die Masse aus dem Ofen, und zieht sie nach dem Erkalten mit möglichst wenig siedendem Wasser aus. Enthält die Lauge gelöstes Calciumchromat, so setzt man Potasche hinzu, wodurch der Kalk als Carbonat gefällt wird, hingegen Kaliumchromat in Lösung bleibt. Die Lösung wird mit einer hinreichenden Menge Säure versetzt, um das Chromat in das Bichromat überzuführen, welches dann aus der Lösung häufig in grossen Krystallen anschiesst.

Nach einer an Hrn. Prof. A. W. Hofmann gemachten Mittheilung von Hrn. Rowland Atcherley wird von einigen englischen Fabrikanten bei der Darstellung des Kaliumbichromats folgender Weg eingeschlagen.

Der Chromeisenstein, am besten der türkische oder asiatische — da diese neben einer verhältnissmässig grossen Menge von Chromoxyd nur wenig Eisenoxyd und Kielselsäure enthalten —, wird, nachdem er zerstampft worden ist, in horizontalen Mühlen gemahlen, und dann durch ein Sieb gesichtet, welches 80 Oeffnungen auf den Quadratzoll hat. Das feine Pulver wird dann in Cylindern, die sich um eine diagonale Achse drehen, sorgfältig mit Kali-Kalk gemischt, der an Ort und Stelle aus gebranntem irischen Kalkstein und einer Lösung von Kaliumcarbonat bereitet wird, in der Weise, dass auf 7 Centner Kalk $2^1/_4$ Centner Kaliumcarbonat kommen. Man hat dafür zu sorgen, dass das angewendete Kaliumcarbonat frei von Chlorid sei; dieses würde nämlich der späteren Krystallisation des Bichromats hinderlich sein. Der Kalkstein darf nur wenig gebundene Kieselsäure enthalten, muss aber frei von Natrium und Magnesium sein.

Die Mischung von Kali-Kalk, welche gehörig zubereitet ein völlig trocknes Aussehen hat, wird, wie oben beschrieben, mit $4^1/_2$ Centner des gepulverten und gesiebten Erzes vermischt.

Das so erhaltene Gewicht der Mischung bildet die Beschickung für den folgenden Röstprocess. Der angewendete Flammofen hat einen flachen 9 Fuss langen und 6 Fuss breiten Heerd. Der Raum zwischen Decke und Brücke beträgt 2 Fuss 6 Zoll, er verengt sich jedoch allmälig bis zu 18 Zoll beim Uebergang in die Abzüge. Die Flamme wird vermittelst Dampfstrahlen auf den Heerd niedergeblasen. Der Raum des Heerdes ist mit zwei Thüren aus feuerfestem Thon versehen, durch welche die Beschickung eingeführt und dann über die dem Feuer zunächst liegende Hälfte des Heerdes in einer Höhe von ungefähr 2 Zoll ausgebreitet wird.

Die Operation wird begonnen, wenn der Ofen bereits erhitzt ist.

Der Zug darf nicht zu stark sein und das Feuer darf nicht prasseln; indessen muss man Sorge tragen, dass das Gemenge von einer oxydirenden Flamme getroffen wird. Die Temperatur des Röstens ist die hohe Rothgluth. Jede viertel Stunde wird die Masse mit einem pflugähnlichen Instrumente gewendet, und so eine neue Oberfläche der Wirkung der Flamme ausgesetzt. Nach Ablauf von 2 Stunden schiebt der Arbeiter die Masse nach und nach über die andere Hälfte des Heerdes, und in den leer gewordenen Raum wird eine neue Beschickung eingeführt. Das Umwenden wird von viertel zu viertel Stunde fortgesetzt. Die Röstoperation ist, wenn sie richtig geführt wird, nach 4 Stunden beendigt. Der Betrag an Chromoxyd, welches in Chromsäure verwandelt wird, soll so nicht weniger als 90 p. C. von dem ganzen Gehalt des Erzes an Oxyd betragen. Das richtig geröstete Material hat eine grünlich-gelbe Farbe; es ist mit harten Knoten durchsetzt, die einen hochgelben Bruch haben, und besteht aus Kalium und Calciumchromat mit freiem Kalk, Kaliumsilicat und Eisenoxyd. Die Masse wird nach dem Erkalten zu grobem Pulver zerstossen und in hölzerne Auslaugegefässe gebracht.

Man giebt zu der Masse eine heissgesättigte Lösung von Kaliumsulfat, welches das gebildete Calciumchromat in Kaliumchromat und Calciumsulfat umsetzt. Die Auslaugetröge sind so aufgestellt, dass sich die Lösung von Kaliumsulfat, nachdem sie den einen Trog hinabgeflossen ist, auf die Oberfläche des folgenden ergiesst, und so schliesslich eine gesättigte Lösung von Kaliumchromat erhalten wird. Aus derselben lässt man das noch suspendirte Calciumsulfat in tiefen Gefässen sich absetzen. Nun wird die klare Flüssigkeit in die Umwandlungsgefässe gebracht, welche mit Blei ausgefüttert sind. Man fügt alsdann eine hinreichende Menge englischer Schwefelsäure, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, hinzu, und lässt die Mischung erkalten. Da nun eine bei 16° gesättigte Lösung von Chromat beinahe 1 Thl. Salz auf 2 Thle. Wasser enthält, während das Bichromat 10 Thle. Wasser zur Lösung erfordert, so muss bei der Umwandlung einer gesättigten Lösung von Chromat nach dem Erkalten ein Niederschlag von etwa $^3/_4$ des Bichromats gebildet werden. Der Niederschlag wird gesammelt und dann umkrystallisirt, während die Mutterlauge, da sie natürlich Kaliumsulfat enthält, zum Durchrieseln der gerösteten Masse verwandt wird. Das Bichromat krystallisirt am Besten in tiefen eisernen Gefässen aus einer Lösung von 1·120 Vol-Gew. In die Flüssigkeit werden Fäden gehängt, und die Temperatur wird auf ungefähr 21° erhalten.

J. Booth [1]) führt nach seinem patentirten Verfahren durch Glühen

---

[1]) J. Booth, London Journ. of arts 1853, 432. Dingl. pol. J. CXXXI. 137. Wagn. Jahresber. 1863, 373.

des Chromeisensteins mit Kohle zunächst das vorhandene an Sauerstoff gebundene Eisen in den metallischen Zustand über und zieht es nachher mit Schwefelsäure aus. Das zurückbleibende lockere Chromoxyd wird dann auf gewöhnliche Weise in das Chromat des Kaliums verwandelt. Ausser dem Vortheile, dass bei Booth's Verfahren Eisenvitriol als Nebenproduct gewonnen wird, empfiehlt sich dasselbe auch dadurch, dass der ganze atmosphärische Sauerstoff der Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure zu Gute kommt, während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisenoxydul ein Theil des Sauerstoffs für die Oxydation dieser Verbindung zu Oxyd würde verwendet werden. Es ist auch von grossem Vortheil, dass das Chromoxyd in einem feiner vertheilten und daher reactionsfähigeren Zustände vorliegt, in Folge dessen die Oxydation schneller und vollständiger von Statten geht.

Tilghmann[1]) mischt den fein gepulverten Chromeisenstein mit Kreide und Kochsalz oder Kaliumchlorid, und verwandelt ihn, indem er die Masse in einer stark erhitzten Retorte mit Luft und überhitzten Wasserdämpfen behandelt, in das Chromat des Natriums oder Kaliums nach folgender Gleichung:

$$Cr_2O_3 + 4\,KCl + 2\,H_2O + 3\,O = 2\,K_2CrO_4 + 4\,HCl.$$

Derselbe stellt Kaliumchromat auch durch Glühen einer Mischung von Chromeisenstein mit Kalk und Feldspath dar.

Jacquelain[2]) mischt den Chromeisenstein mit Kreide und glüht die Mischung auf der Sohle eines Flammofens unter zeitweiser Erneuerung der Oberfläche. Das gebildete Calciumchromat wird durch Schwefelsäure in das Bichromat und dieses dann durch doppelte Zersetzung in das entsprechende Kaliumsalz verwandelt. Die Vortheile dieses Verfahrens bestehen zunächst in einer Arbeitsersparniss, weil man die Masse im Ofen leichter umwenden kann, in der Vermeidung eines Verlustes an Alkali, welcher oft 9 bis 10 p.C. beträgt, und endlich darin, dass die Abnutzung der Oefen bei alleiniger Anwendung von Kalk weniger gross ist, als beim Gebrauch von Alkali.

F. O. Ward[3]) empfiehlt einen Zusatz von Flussspath zu der beim gewöhnlichen Verfahren angewendeten Mischung. Unter diesen Umständen gehe die Reaction bei einer niedrigeren Temperatur und schneller von Statten; in Folge dessen werde an Brennmaterial gespart und der Ofen geschont; es sei ferner bei dieser niedrigeren Temperatur auch

---

[1]) Tilghmann, Repert. of patent. invent. 1847, 155, 160. Dingl. pol. J. CVI, 195, 201. Wagn. Jahresb. 1863, 373. [2]) Jacquelain, Monit. industr. 1847, Nr. 1182. Dingl. pol. J. CVI, 405 und CXXXI, 136. Wagn. Jahresber. 1863, 373. [3]) F. O. Ward, Mech. Mag. 1865, 4, 232. Dingl. pol. J. CLXXVII, 239. Wagn. Jahresber. 1865, 377.

ein Verlust an Alkali ausgeschlossen. Das Verfahren von Ward lässt sich sowohl mit dem älteren Processe, bei welchem Salpeter als Oxydationsmittel angewendet wird, als auch mit den neueren Methoden der Chromatbildung verbinden, bei denen zur Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure der atmosphärische Sauerstoff und zur sofortigen Bindung derselben ein Alkali oder eine alkalische Erde angewendet wird. Selbstverständlich ist die Anwendung des Ward'schen Verfahrens eben so vortheilhaft auch in Verbindung mit dem Booth'schen Process.

Die Oxydation des Chromeisensteins wird auch wohl nach einem vor längerer Zeit von Tilghmann empfohlenen Verfahren ausgeführt. Es wird das Mineral mit Kaliumsulfat und Kalk gemischt und dann nach dem gewöhnlichen Verfahren weiter behandelt.

H. Schwarz[1]), der die Wirkung des Kaliumsulfats bei diesem Verfahren zu ergründen suchte, bewies durch Versuche, dass der Zusatz dieses Salzes die Röstoperation zwar nicht erleichtert, dass dieselbe ebenso gut durch die Affinität des Kalks allein erfolgt; beim Auslaugen der geglühten Masse hatte er jedoch ohne Anwendung von Kaliumsulfat Schwierigkeiten, insofern das geglühte Calciumchromat sich nur sehr schwierig auflöste. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kaliumsulfat konnte er ohne Weiteres das gebildete Kaliumchromat aus der geglühten Masse auslaugen.

J. Stevenson und T. Carville[2]) stellen zunächst das Natriumsalz der Chromsäure dar. Sie calciniren den gepulverten Chromeisenstein mit Kalk oder Magnesia und Aetznatron oder Natriumcarbonat oder -nitrat. Beim Auslaugen der Masse wird eine Lösung von Natriumchromat erhalten, welche etwas Kalk und Magnesia enthält. Man fällt diese Verunreinigungen durch Zusatz von Natriumcarbonat. Darauf wird die Lösung des Natriumchromats mit Salzsäure versetzt, so dass sich Bichromat und Natriumchlorid bildet, welche Salze man durch Krystallisation trennt. Durch Kaliumchlorid lässt sich das Natriumsalz in das entsprechende Salz des Kaliums überführen.

In neuester Zeit liess sich Alex. Gow[3]) in England ein Verfahren patentiren, welches zum Theil nicht neu, zum Theil sehr unklar beschrieben ist. Man soll nach seinen Angaben

1. Calciumcarbonat statt Aetzkalk,
2. ein Doppelsalz von Natrium- und Kaliumcarbonat,
3. eine Verbindung von Kaliumsulfat und Bariumcarbonat anwenden.

---

[1]) H. Schwarz, Dingl. pol. J. CXCVIII, 157. Wagn. Jahresber. 1870, 248. [2]) J. Stevenson und T. Carville, Bull. soc. chim. 1873, XIX. Nr. 12, 575; Wagn. Jahresber. 1873, 404. [3]) Alex. Gow, Chem. News 1874, XXXIX, Nr. 756, 231. Wagn. Jahresber. 1868; 334, 496.

Die Fabrikation des Kaliumbichromats wird nur in einigen wenigen Fabriken ausgeführt. Vor allen ist es die alte Fabrik von J. White in Glasgow, welche auf diesem Gebiete den Weltmarkt beherrscht. Nach einem von Persoz [1]) veröffentlichten der Musterzeitung entnommenen Aufsatze gab es im Jahre 1868 im Ganzen sechs Fabriken, welche jährlich gegen 60 000 Centner fabricirten. Die Production der Fabrik von J. White in Glasgow betrug allein 18 000 bis 24 000 Centner. Von den obigen sechs Fabriken befanden sich zwei in Schottland, die anderen vertheilten sich auf Frankreich, Norwegen, Russland (Kasan am Ural) und Amerika. Es ist indessen bei dieser Aufzählung einer österreichischen Fabrik (F. Gosleth) nicht Erwähnung gethan, die nach dem Berichte von Prof. A. W. Hofmann in London prämiirt wurde.

Der Aufsatz in der Musterzeitung erwähnt, dass durch die Rivalitäten der beiden schottischen Fabriken der Preis des Bichromats, der vorher zwischen 5 und $7^1/_2$ Sgr. pro Pfund schwankte, bis auf $3^3/_4$ Sgr. herunterging. Seither ist der Preis des Bichromats bedeutend in die Höhe gegangen, dabei aber fortwährend wesentlichen Schwankungen unterworfen gewesen.

In neuester Zeit hat die Londoner Firma Wilkin und Clark die Chromeisensteingruben [2]) von Plavischevitza an der Banater Militärgrenze erworben und daselbst eine Fabrik errichtet.

Vom Kaliumbichromat leiten sich nun sämmtliche Chromverbindungen ab.

Ammoniumbichromat. Man hat versucht, das Kaliumbichromat durch das entsprechende Ammoniumsalz zu verdrängen. Poussier [3]) in Argenteuil bei Paris stellte im Jahre 1867 das Ammoniumsalz fabrikmässig zu demselben Preise wie das Kaliumsalz dar. Er fabricirte in einer Operation 800 Kg. Bei gleichen Preisen würde das Ammoniumsalz sehr bald das Kaliumsalz verdrängt haben; denn ersteres ist wegen seines höheren Gehalts an Chromsäure bedeutend werthvoller. Das Ammoniumsalz enthält nämlich 80 p. C. Chromsäure, während der Gehalt des Kaliumsalzes nur 68 p. C. beträgt. Es scheint sich jedoch nach den Angaben von Dollfuss [4]) das Preisverhältniss der beiden Salze bald zu Ungunsten des Ammoniumsalzes verändert zu haben; man habe bereits 1869 für das Ammoniumsalz den doppelten Preis zahlen müssen.

Unter diesen Umständen empfehle sich das Ammoniumsalz wohl nur noch zur Darstellung von Ammoniak-Chromalaun, da es dreimal

---

[1]) Persoz, Mon. scientif. 1868, 376; Wagn. Jahresber. 1868, 334. [2]) Zeitschrift für Zündwaarenfabrikation 1872, December Nr. 9. Wagn. Jahresber. 1873, 406. [3]) Poussier, Mon. scientif. 1862, 405. Mon. scientif. 1867, 317. Wagn. Jahresber. 1867, 290. [4]) A. Dollfuss, Bull. soc. industr. de Mulh. 1869, XXXVIII, 879. Wagn. Jahresber. 1869, 299.

so löslich ist, als das Kaliumsalz, und es würde auch mit Vortheil zu verwenden sein, wenn man ein völlig reines Chromoxyd herstellen wollte, welches durch einfaches Glühen des Ammoniumsalzes gewonnen werde.

Bleichromate. Die zuerst technisch gewonnene Verbindung, das Chromgelb, ist auch jetzt noch das wichtigste Salz der Chromsäure. Neben dem Chromgelb stellt man noch Chromroth und Chromorange dar. Diese drei Farben sind Verbindungen der Chromsäure mit Blei; das Gelb ist ein neutrales, das Roth ein basisches Salz und das Orange ein Gemenge beider.

Das Chromgelb wird gewöhnlich dargestellt, indem man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Bleiacetat hinzufügt, bis keine Fällung mehr entsteht.

Nach Liebig[1]) soll man das in den Kattundruckereien bei Herstellung der essigsauren Beizen in grosser Menge abfallende Bleisulfat mit einer warmen Lösung von Kaliumbichromat digeriren und so ein helles Gelb erhalten. Habich[2]) empfiehlt zwei Doppelverbindungen von Bleichromat und Bleisulfat darzustellen, welche folgende Formeln haben:

$$1)\ PbCrO_4 + PbSO_4,$$
$$2)\ PbCrO_4 + 2\,PbSO_4.$$

Die erste derselben soll sich bilden, wenn die Lösung von Kaliumbichromat mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und mit Bleilösung gefällt wird. Der so entstandene und abfiltrirte Niederschlag vergrössere sein Volum alsbald bedeutend und bilde nach dem Trocknen eine äusserst lockere Farbe von grosser Schönheit und hellcitrongelber Nuance. Die zweite Doppelverbindung entstehe, wenn der Schwefelsäurezusatz gesteigert werde. Sie zeigt dieses Aufquellen in feuchtem Zustande nicht, sondern bildet nach dem Trocknen eine feuerige, fast schwefelgelbe Farbe.

J. Fanzoy[3]) giebt eine Darstellung von Chromgelb an, die mit dem Verfahren von Liebig und Habich Vieles gemein hat. Er führt Bleiglätte mit Kochsalz und Wasser in Bleichlorid über. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure verwandelt er mittelst einer Alaunlösung das Chlorid in das Sulfat. Er setzt dann kalt und in dünnem Strahle unter stetem Umrühren eine Lösung von Kaliumbichromat hinzu, wobei sich sogleich ein schönes lichtes Chromgelb bildet.

Nach Dullo[4]) soll man zur Fällung mit Kaliumbichromat an Stelle von Bleiacetat das Nitrat anwenden. Bei Verwendung von Ace-

---

[1]) v. Liebig, Magazin für Pharmacie, 1831, 258. Wagn. Jahresber. 1856, 117. [2]) Habich, Dingl. pol. J. CXL, 122. Wagn. Jahresber. 1856, 149. [3]) Fanzoy, Stamm's illustr. Wochenschrift 1863, 156; Dingl. pol. J. CLXIX, 156. Wagn. Jahresber. 1863, 375. [4]) Dullo, Deutsche illustr. Gewerbezeitung 1865, 272. Wagn. Jahresber. 1865, 379.

tat bekomme aus Gründen, die noch nicht hinreichend aufgeklärt seien, das Chromgelb nach einer mehr oder weniger langen Zeit einen Stich ins Orange, wogegen man sich beim Gebrauche des Nitrats schützen könne, wenn man noch ausserdem die Lösung dieses Salzes in das Bichromat giesse und einen kleinen Ueberschuss von Bichromat lasse. Dullo lässt es dahingestellt, ob bei Anwendung von Acetat das nicht völlig ausgewaschene Kaliumacetat, welches gleichzeitig entsteht, allmälig in der nahen Berührung mit der leicht reducirbaren Chromsäure die Bildung basischer Verbindungen dadurch befördert, dass Kaliumcarbonat entsteht, oder ob das Bleiacetat Doppelverbindungen mit dem Bleichromat bildet, die allmälig an der Luft basisch werden, oder ob schon der geringste Ueberschuss von Bleiacetat hinreichend ist, allmälig den Farbenton zu nuanciren.

M. Faudel [1]), der in neuester Zeit Versuche über die Ursache des häufig auftretenden Farbenwechsels beim Chromgelb machte, empfiehlt das Gelb nach einer Methode darzustellen, die er in Gentelé's Lehrbuch der Farbenfabrikation (Braunschweig 1860, 188) angegeben fand. Diese Methode unterscheidet sich wenig von dem Habich'schen Verfahren. Man löst 10 Thle. Bleiacetat in etwa 10 Thln. heissem Wasser und verdünnt, wenn gelöst, mit weiteren 10 Thln. kaltem Wasser. Ebenso löst man 2 Thle. Kaliumbichromat in 10 Thln. heissem Wasser, fügt 1 bis 2 Thle. concentrirter englischer Schwefelsäure von 1·84 Vol.-Gew. hinzu und verdünnt gleichfalls mit 10 Thln. (kaltem) Wasser. Sind beide Lösungen erkaltet (und das Erkalten ist Hauptbedingung), so giesst man unter fleissigem Umrühren die zweite Lösung in die erste. Es bildet sich dabei ein hellgelber Niederschlag von prächtiger Farbe, welcher nur durch Anwendung von Wasser entziehenden Substanzen, wie Calciumchlorid oder Zinkchlorid, den Ton wechselt. Selbst bei zu starkem Erwärmen verändert sich die Farbe nicht mehr, und eine etwa eingetretene Veränderung verschwindet wieder beim Erkalten.

Das Chromroth entsteht aus dem Chromgelb, indem man demselben die Hälfte der Chromsäure entzieht. Nach älteren Angaben stellt man dasselbe dar, indem in eben schmelzenden Salpeter reines Chromgelb eingetragen wird. Nach dem Erkalten und Auslaugen erhält man ein aus glänzenden Krystallpartikelchen bestehendes Roth. Man bereitet das Chromroth auf nassem Wege, indem mit einer Lösung von Kaliumbichromat, zu der eine bestimmte Menge Kalihydrat gesetzt worden ist, eine Lösung von Bleiacetat gefällt wird.

Fanzoy [2]) empfiehlt das nach seiner eben beim Chromgelb beschriebenen Methode erhaltene Bleichlorid, welches freies Alkali enthält, direct mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat zu ver-

---

[1]) M. Faudel, Centralbl. für Papierfabrikatiou 1874, 86. Dingl. pol. J. CCXIV, 499. Wagn. Jahresber. 1874, 936. [2]) Fanzoy, l. c.

setzen und gut umzurühren. Nach 24 Stunden habe man das schönste Chromroth.

Für die Herstellung eines schönen Chromroths ist es nach Habich [1]) wichtig, dass man der Krystallisation Vorschub leistet. Die verschiedenen Nuancen von dem dunkelsten Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe unterscheiden sich nach ihm nur durch die Grösse der Krystalle. Zerreibt man Chromroth von den verschiedensten Nuancen zu einem gleichförmig feinen Pulver, so resultirt bei allen ein Product von gleicher Dunkelheit, die brillante mit dem Zinnober wetteifernde Farbe ist verschwunden. Es ist daher wichtig, jede Störung der Krystallbildung zu verhindern.

Das Chromorange des Handels wird entweder durch Vermischen von Chromroth mit Orange, durch Behandlung von Chromgelb mit Kalkmilch oder auch durch Fällen von Bleiacetat mit Kaliumbichromat unter einem zur Ueberführung in Roth nicht hinreichenden Zusatz von Kali dargestellt.

Fanzoy [2]) empfiehlt zu dem nach seiner oben besprochenen Methode erhaltenen und mit Salpetersäure behandelten Bleichlorid anstatt des bei der Gelbbereitung angewendeten Alauns eine Lösung von Natriumcarbonat zu nehmen und dann mit Kaliumbichromat zu behandeln.

Faudel [3]) hat im Anschluss an seine Untersuchung über das Chromgelb auch eine Vorschrift für die Bereitung von Orange gegeben. Ein Chromgelb mit starkem Stich ins Orange stellt man nach ihm dar, indem man 10 Thle. Bleiacetat in 10 Thln. heissem Wasser und ebenso in einem zweiten Gefässe 3·8 Thle. Kaliumbichromat in 10 Thln. heissem Wasser auflöst, dieser zweiten Lösung vorsichtig 3·6 Thle. krystallisirte Soda zufügt, dann, wenn Alles sich gelöst hat, unter Umrühren die zweite Lösung in die erste giesst und das Ganze noch $1/2$ Stunde lang durchkochen lässt. Weniger empfehlenswerth erschien die Darstellung von Orange mittelst Bleiacetat und Bleiglätte. Die Bleiglätte löst sich nämlich nur sehr langsam und schwierig in der Bleiacetatlösung, und man ist nie recht sicher, wann und ob eine vollständige Lösung stattgefunden hat. Macht man aber die Bleizuckerlösung mit Natronlauge basisch und fällt dann heiss mit Kaliumchromat, so erhält man auf schnelle und sichere Weise feurige und gut deckende Farben. Ein schönes Orange lässt sich erzielen, wenn man 10 Thle. Bleiacetat in 5 Thln. Wasser heiss löst und 13·5 Thle. Natronlauge von 1·082 Vol.-Gew. oder 6 p.C. Natrongehalt, sowie hinterher eine Lösung von 2·3 Thln. Kaliumbichromat in 2 Thln. heissem Wasser und 8 Thln. Lauge zusetzt und gut durchkocht. Ein noch

---

[1]) G. E. Habich, Dingl. pol. J. CXL, 122. Wagn. Jahresber. 1856, 151.
[2]) Fanzoy, l. c. [3]) Faudel, l. c.

tieferes Orange erhält man durch Zusammengiessen und Kochen der Lösungen von 1) 10 Thln. Bleiacetat, 5 Thln. Wasser und 18 Thln. Lauge und von 2) 1·9 Thln. Kaliumbichromat, 1·5 Thln. Wasser und 6·6 Thln. Lauge.

Die verschiedenen Verfahren Faudel's zur Herstellung von Orange, welche auf der Anwendung von Natronlauge beruhen, sind offenbar nur unwesentliche Modificationen der alten Dulong'schen Methode.

Auch für die Herstellung eines prachtvollen Roths giebt Faudel eine ähnliche Vorschrift. Man soll eine Lösung von 10 Thln. Bleiacetat in 5 Thln. Wasser und 24 Thln. Lauge mit einer Lösung von 2·3 Thln. Kaliumbichromat in 2 Thln. Wasser und 8 Thln. Lauge zusammengiessen. Bei dieser wie bei den Vorschriften für Orange ist stets eine Lauge von 1·082 Vol.-Gew. gemeint.

Eisenchromat. V. Kletzinsky[1]) hat dieses Salz als neue Farbe vorgeschlagen. Versetzt man neutrales Eisenchlorid in Wasser gelöst mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumbichromat, so scheidet sich bei längerem Erwärmen ein feurig gelb gefärbter Niederschlag aus, welcher sorgfältig ausgewaschen ausser Chromsäure, Eisenoxyd und Wasser keine anderen Bestandtheile, insbesondere kein Chlor oder Kalium enthält. Der Niederschlag ist basisch chromsaures Eisen von bestimmter Zusammensetzung, das unter dem Namen „Sideringelb" eine praktische Verwendung als bleifreie, luft- und lichtechte Farbe finden könne; dies Gelb ist nach Angabe des Erfinders nicht nur als Aquarell- (Gummi- oder Leim-) Farbe, nicht nur als rasch trocknende Oelfarbe, sondern ganz vorzüglich zum Wasserglasanstrich geeignet, da es mit Wasserglas fein verrieben einen rasch trocknenden, nach Art der Cemente sich versteinernden Anstrich giebt, welcher selbst der Gewalt des fliessenden Wassers Trotz bietet. Mit Ultramarin gemengt liefert es ein schönes Grün, das gleichfalls vorzüglich für den wasserfesten Wasserglasanstrich verwendbar ist. Bei dem Processe seiner Bereitung treten folgende Mengen der Bestandtheile in Wechselwirkung:

483 Thle. Eisenchlorid, worin 325 Thle. wasserfreies Eisenchlorid enthalten sind, erfordern zur gänzlichen Zersetzung 1473 Thle. Kaliumbichromat. Nach längerem Kochen der gemengten wässerigen Lösungen scheiden sich 378 Thle. basisch chromsaures Eisen oder Sideringelb ab, während 90 Thle. Wasser vom Krystallwassergehalt des Eisenchlorids frei werden und 1049 Thle. Kaliumchlorochromat entstehen, welche mit 389 Thln. Kaliumchromat in Wasser gelöst bleiben. Die Reaction würde also nach folgender Gleichung verlaufen:

---

[1]) V. Kletzinsky, Jahrbuch für Pharm. XXXVIII, 290. Dingl. pol. J. CCVII, 83. Wagn. Jahresber. 1873, 404.

$$Fe_2Cl_6, 6\,H_2O + 5\,K_2Cr_2O_7 = Fe_2O_3, 2\,CrO_3, H_2O + 5\,H_2O + 3\,K_2Cr_2O_6Cl_2 + 2\,K_2CrO_4.$$

Chromsäure. Neben den Salzen der Chromsäure ist auch die freie Säure von nicht geringem industriellen Interesse. Sie ist vor allen Dingen ein sehr beliebtes Oydationsmittel.

Das alte von Fritzsche[1]) angegebene Verfahren zur Herstellung der Säure ist vielfach theils erweitert theils verbessert worden. Nach seinen Angaben wird eine bei mittlerer Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumbichromat mit dem $1^1/_2$ fachen Volum engl. Schwefelsäure zersetzt. Da sich die nach dieser Methode erhaltenen Krystalle leicht zusammenballen, so soll man nach Schafarik[2]) dieselben auf einem Platinschälchen schmelzen und dann gleich nach dem Erstarren der Chromsäure die noch flüssige sie umgebende Masse abgiessen.

E. Zettnow[3]) hat die Darstellung von Chromsäure insofern wesentlich verbessert, als er bei Anwendung von weniger Reactionsmaterial eine grössere Ausbeute und ein reineres Product erhält.

Es werden 300 g Kaliumbichromat in Stücken mit 500 cbcm Wasser und 420 cbcm englischer Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Wenn nach 10 bis 12 Stunden das Kaliumbisulfat auskrystallisirt ist, giesst man die Mutterlauge ab, lässt sie während 1 bis 2 Stunden möglichst abtropfen und wäscht das Salz mit 10 bis 12 cbcm Wasser. Alsdann erwärmt man die Lösung der Chromsäure auf 80 bis 90° C., fügt 150 cbcm Schwefelsäure und hierauf allmählich so viel Wasser hinzu, dass die in rothen Flocken gefällte Chromsäure sich klar gelöst hat. Darauf verdampft man, bis sich eine Krystallhaut zeigt. Nach dem Erkalten erhält man eine erste Krystallisation. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge wird eine zweite und dritte Krystallisation gewonnen. Man lässt die Krystalle auf einem Trichter abtropfen und presst sie nachher zwischen Ziegelsteinen. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Chromsäure ein völlig trockenes Pulver, welches man in eine Porcellanschale bringt, nach und nach mit 50 cbcm reiner Salpetersäure von 1·46 Volumgewicht übergiesst und mit einem Glasstabe durcheinander mengt, bis es gleichmässig feucht ist. Schliesslich bringt man es mittelst eines Hornlöffels auf einen neuen Ziegelstein. Erweist sich nach 12 Stunden die Chromsäure bei einer angestellten Probe noch nicht völlig frei von Schwefelsäure und Kali, so genügt eine Wiederholung der Operation mit 25 cbcm Salpetersäure, um diese Beimengungen völlig zu entfernen. Zur Verjagung der anhängenden Salpetersäure erhitzt man die Chromsäure auf dem Sandbade in einer

---

[1]) Fritzsche, Bull. Acad. Petersb. VI, 1840, 181. Ann. chem. pharm. XXXVI, 212. [2]) A. Schafarik, Wien. Akad. Ber. XLVII (2. Abth.), 258. [3]) E. Zettnow, Pogg. Ann. CCXIX, 471. Dingl. pol. J. CCII, 264. Wagn. Jahresber. 1871, 356.

Porzellanschale zuerst gelinde unter stetem Rühren, dann stärker, bis die einzelnen Krystalle völlig trocken erscheinen, nicht mehr aneinander haften und Dämpfe von Salpetersäure weder durch den Geruch noch durch Ammoniak mehr nachzuweisen sind. Nach dieser Methode lieferten 300 g Kaliumbichromat:

186 g rohe Chromsäure = 91·2 p. C.,
175 „ von Schwefelsäure und Kali freie, jedoch noch salpetersäurehaltige,
172 „ reine, trockene Chromsäure = 84·3 p. C.

Die Chromsäure wird auch wohl dargestellt, indem man Chromate, deren Basis mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz giebt, durch diese Säure zersetzt, und die abfiltrirte Lösung eindampft. So wendet man ausser Bleichromat namentlich das Bariumchromat für diesen Zweck an. Die Verwendung des letzteren Salzes, welche Kuhlmann[1]) schon vor 20 Jahren vorschlug, geschieht in der Weise, dass man eine äquivalente Menge Schwefelsäure zusetzt. Dadurch wird jedoch nicht die ganze Menge des Bariumchromats zersetzt, sondern der Niederschlag des Bariumsulfats ist durch unzersetztes Chromat noch so intensiv gelb gefärbt, dass man ihn als Barytgelb in den Handel bringen kann.

H. Schwarz[2]) machte in neuerer Zeit Angaben über die Zersetzung des Barium- und Bleichromats durch Schwefelsäure. Er bestätigt in Betreff des Bariumchromats die Angaben Kuhlmann's, nach welchen eine äquivalente Menge Schwefelsäure zur Zersetzung nicht hinreicht; beim Bleichromat hat er nicht einmal mit der dreifachen berechneten Menge eine völlige Zersetzung bewirken können.

Duvillier[3]) zersetzt das Bariumchromat durch überschüssige Salpetersäure in der Siedhitze. Das nahezu unlösliche Bariumnitrat schlägt sich im krystallinischen Zustande nieder und es bleibt Chromsäure zurück, welche man durch successive Abdampfungen und schliesslich durch Behandlung mit einer geeigneten Menge schwacher Schwefelsäure reinigt.

Man lässt in der Siedhitze während 10 Minuten aufeinander einwirken:

100 Thle. Bariumchromat,
100 „ Wasser und
140 „ Salpetersäure von 1·38 Vol.-Gew.

Zuerst übergiesst man das Bariumchromat mit Wasser, um eine Art Brei zu bilden, und hernach mit Salpetersäure. Dies ist von

---

1) Kuhlmann, Compt. rend. XLVII, 677. Dingl. pol. J. CL, 372. Wagn. Jahresber. 1858, 240. 2) H. Schwarz, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 31. Wagn. Jahresber. 1867, 290. 3) Duvillier, Compt. rend. LXV, 711. Wagn. Jahresber. 1873, 402.

Wichtigkeit, denn verführe man umgekehrt, so würde die Zersetzung weniger gut verlaufen, indem das gebildete feste Bariumnitrat unzersetztes Chromat einschliessen würde. Zu der roth gewordenen Flüssigkeit setzt man 200 Thle. Wasser und lässt von Neuem 10 Minuten sieden. Die Flüssigkeit setzt sehr bald, sich selbst überlassen, Krystalle von Bariumnitrat ab. Die Mutterlauge enthält nach dem Erkalten 4 Thle. Bariumnitrat auf 100 Thle. löslicher Substanzen.

Nach dem Decantiren dampft man sie ab, bis ihr Volum nahezu das der angewendeten Säure geworden ist. Während dieser Operation schlägt sich der grösste Theil des aufgelösten Bariumnitrats nieder, und man erhält nach dem Erkalten der Flüssigkeit eine Chromsäure, welche nur noch 0·5 p.C. Bariumnitrat enthält. Man verjagt den Ueberschuss von Salpetersäure, indem man die Flüssigkeit bis fast zur Trockne eindampft, zu wiederholten Malen Wasser hinzufügt und diese Operationen wiederholt, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Stöpsel keine weissen Dämpfe mehr erzeugt. Die hinreichend concentrirte Chromsäure krystallisirt alsdann in schwarzen Warzen. Man erhält so in einigen Stunden eine Säure, deren Reinheit für die meisten Fälle hinreicht. Wenn man ein völlig reines Product erhalten will, so braucht man nur in der Siedhitze den aufgelöst gebliebenen Baryt durch eine geeignete Menge Schwefelsäure auszufällen.

Diese Operation hat vor allen bisher beschriebenen Methoden den Vortheil, sehr rasch alle im angewandten Bariumchromat enthaltene Chromsäure zu liefern und die Säure ist überdies sehr rein.

Nach Jacquemin[1]) kann man die freie Chromsäure in der Färberei anwenden; sie lässt sich trotz ihres starken Oxydationsvermögens auf Wolle und Seide fixiren. Die so gelb gefärbte Faser soll noch andere Farbstoffe aufnehmen und damit verschiedene Farbentöne erzeugen. Dergleichen Farbstoffe sind die Anilinfarben, Alizarin, der Orseillefarbstoff, Gelbholz, Brasilienholz und der Farbstoff des Rothweines. Der Cochenillefarbstoff wird nicht aufgenommen.

Chromoxyd. Neben der Chromsäure und den Salzen derselben ist noch das Chromoxyd von technischer Bedeutung. Es wird sowohl im wasserfreien Zustande als auch in Form des Hydrates und einiger neutraler und basischer Salze in der Industrie verwendet.

Das wasserfreie Oxyd wird in einfachster Weise erhalten, indem man Kaliumbichromat so lange stark erhitzt, bis kein Sauerstoff mehr entwickelt wird. Das Salz spaltet sich in neutrales Chromat und krystallinisches Oxyd, welches vielfach zum Poliren von Metall und zum Ueberziehen der Streichriemen für Rasirmesser verwendet worden ist;

---

[1]) Jacquemin, Compt. rend. LXXIX, 523. Wagn. Jahresber. 1874, 899. Ber. chem. Ges. 1874, 1541.

in neuerer Zeit ist jedoch seine Anwendung eine seltenere geworden, seitdem man im Handel einen billigeren Naxos-Smirgel findet, der frei von schneidenden Körnern ist. Nach der eben angegebenen Darstellungsmethode des Oxydes wird jedoch nur die Hälfte der Chromsäure in Oxyd verwandelt. Will man die ganze Menge der Säure in einer Operation umwandeln, so setzt man nach einer älteren Vorschrift vor dem Glühen eine geeignete Menge Schwefel hinzu. E. Dieterich[1]) hat die verschiedenen das Verhältniss des Schwefels zum Kaliumbichromat betreffenden Angaben einer Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass die besten Resultate bei Anwendung von 5 Thln. Bichromat auf 1 Thl. Schwefel erhalten werden. Ferner ist es von Vortheil, eisenfreies Bichromat anzuwenden. Beim Glühen mit Schwefel verwandelt sich etwa anwesendes Eisen in Schwefeleisen, welches dem Chromoxyd eine schmutzig schwarzgrüne Farbe verleiht. Durch Digestion mit verdünnter Salzsäure ist das Schwefeleisen zwar leicht zu entfernen, allein es löst sich auch ein Theil des Chromoxydes auf, und so empfiehlt es sich, gleich von vornherein eisenhaltiges Bichromat zu verwerfen. Nach dem Verfahren von Dieterich erhält man aus 5 Thln. Bichromat $2^1/_2$ bis $2^3/_4$ Thle. reines Chromoxyd, wie es in der Porzellanmalerei verwandt wird.

Das Chromoxyd wird auch wohl nach den verschiedenen Vorschriften von Merz, Böttcher etc. durch Glühen eines Ammoniaksalzes der Chromsäure für die Zwecke der Porzellanmalerei bereitet.

Es ist noch eine Darstellungsweise des Oxydes zu erwähnen, die jedoch wegen ihres hohen Preises nur selten angewandt wird. Durch Glühen von Quecksilberoxydulchromat erhält man nämlich ein sehr schönes und reines Chromoxyd, wie es sich namentlich für die feinere Porzellanmalerei eignet.

Wichtiger jedoch, als die eben besprochenen wasserfreien Chromoxyde sind gewisse Hydrate und basische Salze des Oxyds, die in grosser Menge als grüne Deckfarben in den Kattundruckereien und im Anstrich verwendet werden. Vor allen Dingen ist es das Guignet'sche Grün, dessen Entdeckung so grosses Aufsehen und so viele Nachahmungen veranlasst hat. Dieses Grün wurde von Pannetier und Binet erfunden. Sie hielten ihr Verfahren lange Zeit geheim und stellten die Farbe nur in kleinen Quantitäten dar. Nach vielen Versuchen gelang es Guignet im Jahre 1859, die Natur dieses Grüns zu erkennen, und er stellte es im Grossen dar, nachdem er sich vorher das Verfahren hatte patentiren lassen. Nach der Methode von Guignet wird Kaliumbichromat vorsichtig bei Rothgluth mit krystallisirter Borsäure calcinirt und die erkaltete Masse mit Wasser ausgelaugt.

[1]) E. Dieterich, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866, 549. Dingl. pol. J. CLXXXII, 255. Wagn. Jahresber. 1866, 273.

Das rückbleibende Grün wird getrocknet und in dieser Form in den Handel gebracht. Nach den Analysen von Shipton[1]), der verschiedene Sorten dieses Grüns untersuchte, welche in der Fabrik von Kestner in Thann bereitet waren, und darin im Durchschnitt neben 76·47 p. C. Chromoxyd 11·43 p. C. Wasser und 12·10 p. C. Borsäure fand, scheint dieses Grün ein basisches wasserhaltiges Chromoxydsalz der Borsäure zu sein. Wichtige Aufschlüsse über die Natur des Guignet'schen Grüns brachten die Untersuchungen von Scheurer-Kestner[2]). Er zeigte, dass die Gegenwart der Borsäure in dem fertigen Producte unwesentlich ist. Es gelang ihm, wenngleich auf Umwegen, sämmtliche Borsäure zu entfernen, und er erhielt ein Oxyd von der Formel: $2 Cr_2 O_3$, $3 H_2 O$, welches in allen seinen äusserlichen Eigenschaften mit dem borsäurehaltigen Handelsproducte übereinstimmte. Nach den Versuchen von Scheurer-Kestner bildet sich beim Zusammenschmelzen von Kaliumbichromat und Borsäure zunächst ein wasserfreies borsaures Salz, das dann später in Berührung mit Wasser unter Wärmeentwickelung zerfällt. Der Verlauf des Processes ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$16 (H_3 Bo O_3) + K_2 Cr_2 O_7 = Cr_2 (Bo_4 O_7)_3 + K_2 Bo_4 O_7 + 24 H_2 O + 3 O.$$

Nach späteren Versuchen von Scheurer-Kestner ist zur Bildung des Grüns ein Alkali nicht nothwendig. Man kann an Stelle des Bichromats die Chromsäure, ja selbst Chromoxydhydrat nehmen. Das gebildete Product ist stets mit dem Guignet'schen Grün identisch. Das gebildete Chromoxydborat zerfällt, mit Wasser zusammengebracht, (ebenso wie das borsaure Eisenoxyd und die borsaure Thonerde) in Hydrat und freie Borsäure. Das Alkali im Kaliumbichromat hat nur die Function, mit der Borsäure verbunden, das Schmelzen der Masse zu befördern.

Auf der Weltausstellung in London war neben den von Kestner in Thann ausgestellten schönen Proben des Guignet'schen Grüns auch ein von Meyer in Augsburg dargestelltes Grün unter dem Namen Mittler's Grün vertreten. Nach dem Berichte von A. W. Hofmann soll dasselbe aber mit Guignet's Grün identisch sein.

Der grosse Absatz, den Guignet's Grün im Handel fand, veranlasste eine grosse Anzahl von Nachahmungen. Arnaudon's[3]) Grün wird erhalten, indem man 128 Thle. krystallisirtes neutrales Ammoniumphosphat und 149 Thle. Kaliumbichromat innig mischt, und die erhaltene Mischung auf 170 bis 180° erhitzt. Es entweicht Wasser, Stickstoff und etwas Ammoniak, welches der Reaction entgeht

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries 1863, 75. [2]) Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. 1865, 23; Dingl. pol. J. CLXXVI, 386. Wagn. Jahresber. 1865, 380. [3]) J. Arnaudon, Technologiste, Juillet 1859, 5.2; Wagn. Jahresber. 1859, 268.

Nach dem Erkalten laugt man die Masse mit Wasser aus und erhält so ein schönes Grün, welches wahrscheinlich ein basisches Chromoxydsalz der Pyro- oder Metaphosphorsäure ist.

Matthieu-Plessy's [1]) Grün enthält neben Chromoxyd ebenfalls Phosphorsäure und wechselnde Mengen von Calciumphosphat. Es wird dargestellt, indem man in 10 Kg siedenden Wassers 1 Kg Kaliumbichromat löst, 3 Liter Calciumphosphat und darauf 1·25 Kg Farinzucker zusetzt. Es entsteht nach einiger Zeit eine lebhafte Gasentwickelung, welche man durch Uebergiessen des Schaumes mässigt. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der grüne Farbstoff abgesetzt, der durch Decantiren und Auswaschen gereinigt wird. Man erhält 2·5 Kg des Productes aus einer Operation. G. Köthe [2]) hat aus Veranlassung einer Preisfrage des polytechnischen Vereins in Carlsruhe eine Untersuchung über Plessy's Grün ausgeführt. Die Aufgabe lautete: „Die Vorschrift, welche Matthieu-Plessy zur Erzeugung einer grünen Chromfarbe giebt, ist unklar. Seine Angaben sind zu präcisiren, und es ist festzustellen, ob aus den von ihm benutzten Rohmaterialien eine grüne Farbe von einfacher, vielleicht durch eine chemische Formel ausdrückbaren Zusammensetzung zu erhalten ist.“ Die Vorschrift ist deshalb unklar, weil Plessy nicht sagt, was er mit Calciumphosphat bezeichnet. In Folge angestellter Versuche schliesst Köthe, dass unter Calciumphosphat eine Auflösung von Calciumphosphat in Salzsäure zu verstehen ist, und dass man von dieser Lösung eine genügende Menge anwenden muss, um alles Chromoxyd an Phosphorsäure binden zu können. Die unter diesen Verhältnissen erhaltene Farbe ist von keiner constanten Zusammensetzung, sie besteht aus einem veränderlichen Gemische von Chromphosphat mit Calciumphosphat, welches unter Umständen auch Kaliumphosphat und Chromoxydhydrat enthält. Einfache Molecularverhältnisse finden zwischen den die Farben bildenden Salzen nicht statt. Wie erwähnt, bekommt man die feurigste hellgrüne Farbe, wenn man möglichst dahin wirkt, das sämmtliche Chromoxyd an Phosphorsäure zu binden. Wenn die Phosphorsäure von dem Calciumsalze genommen wird, so tritt immer eine bedeutende Menge von Calciumphosphat mit in die Farbe ein. Es wurde versucht, ein intensiver gefärbtes Product zu erhalten, indem unter sonst gleichen Umständen statt der Lösung von Calciumphosphat eine solche von Phosphorsäure benutzt wurde. Die Mischung von Kaliumbichromat, Zucker und Phosphorsäure gestand beim Erwärmen nach der Reduction der Chromsäure zu einer Gallerte, die zu einer schwarzgrünen Masse eintrocknete. Löste man aber diese Gallerte in wenig Salzsäure und versetzte die Lösung mit Kalium- oder Calciumcarbonat, so entstanden,

---

[1]) M. Plessy, Rép. chim. appl. 1862, 453. Wagn. Jahresber. 1862, 336.
[2]) G. Köthe, Dingl. pol. J. CCXIV, 59. Wagn. Jahresber. 1874, 469.

während die Flüssigkeit noch sauer reagirte, hellgrüne körnige Niederschläge, welche als in Wasser unlösliche Verbindungen von Chromphosphat mit Kalium- resp. Calciumphosphat erkannt wurden. Diese Combinationen will Köthe weiter untersuchen.

G. Schnitzer[1]) stellt ein Chromgrün dar, indem er 15 Thle. Kaliumbichromat im Krystallwasser von 36 Thln. schmelzendem Natriumphosphat löst und gleichzeitig 6 Thle. Weinsäure oder 14 Thle. Seignettesalz zusetzt. Es tritt starkes Aufschäumen ein und die Farbe geht in Gelb und schliesslich in Grün über.

Casthelaz und Leune[2]) bereiten auf ausschliesslich nassem Wege ein Grün „von reicherer und reinerer Farbe, als das Guignet'sche", indem sie das Chromoxyd sehr langsam fällen. Sie fügen der grünen Chromlösung unlösliche oder wenig lösliche Hydrate, wasserhaltige kohlensaure Metalloxyde, Schwefelmetalle oder andere Verbindungen von schwachen Säuren hinzu; die Wirkung ist langsam, fortschreitend und giebt sehr constante Resultate. Zu ähnlichen Resultaten gelange man, wenn man in die schwach angesäuerte Chromlösung Metalle tauchte, welche hinreichende Verwandtschaft haben, um sich mit der Säure des Chromsalzes zu verbinden, z. B. Eisen oder Zink.

Wenn man als Fällungsmittel des Chromoxyds Körper anwendet, welche mit der Säure des Chromsalzes unlösliche Verbindungen bilden, so wird die Farbe des Productes natürlich durch Beimischung dieser Verbindung modificirt. Das neue Grün bietet folgende Vortheile dar: 1) Wohlfeilheit der Darstellung (alle Chromsalze, die Rückstände von der Darstellung des Anilinvioletts, Aldehyds etc. können benutzt werden und finden so einen leichten Absatz); 2) Schönheit der Farbe; 3) die Eigenschaft, gut zu decken; 4) absolute Unschädlichkeit.

R. Wagner[3]) giebt in seinem Jahresberichte an, dass nach einer ihm zugekommenen Notiz anstatt mit Hilfe von Borsäure und Phosphorsäure ein Chromgrün mittelst Arsensäure hergestellt werde. Dasselbe soll eine intensivere Farbe besitzen, als das Guignet'sche Grün. Natürlich fällt dann die Unschädlichkeit der Farbe fort, die dem Chromgrün einen so grossen Vorzug vor dem Schweinfurter Grün verleiht.

R. Wagner[4]) theilt ferner mit, dass J. Dingler ein neues Chromgrün in Wien ausgestellt habe, das aus einem Gemisch von Chrom- und Calciumphosphat bestehe. Wagner nennt es vor der Hand Dinglergrün. Aus dieser kurzen Notiz kann man nicht ersehen, dass es von Matthieu-Plessy's Grün verschieden ist.

Chromoxydsalze. Noch sind einige technisch wichtige Chrom-

---

[1]) G. Schmitzer, Deutsche Industrieztg. 1862. Nr. 28. Wagn. Jahresber. 1863, 375; Dingl. pol. J. CLXX, 235. [2]) Casthelaz u. Leune, Bull. soc. chim. 1868, 8, 170. Dingl. pol. J. CXC, 429. Wagn. Jahresber. 1868, 333. [3]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1872, 352. [4]) R. Wagner, Wagn. Jahresber. 1873, 405.

oxydsalze zu besprechen. Das Chromchlorid, welches als schöne violette Farbe namentlich in der Buntpapierfabrikation Anwendung findet, wurde von Wöhler[1]) analog dem Siliciumchlorid durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd mit Kohle im Chlorstrome erhalten. Brunner[2]) stellt zunächst Chromsulfid dar und verwandelt dieses auf geeignete Weise durch Chlor in Chromchlorid und flüchtigen Chlorschwefel. Nach dem Verfahren von F. Serena[3]) leitet man über rothglühendes unreines Chromoxyd einen Strom trocknen Chlors, das mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff gesättigt ist. Der Vorgang ist folgender:

$$Cr_2O_3 + 3CS_2 + 6Cl = Cr_2Cl_6 + 3CO + 6S.$$

Nach einer anderen Vorschrift, die mehr wissenschaftliches als technisches Interesse hat, lässt Serena auf Chromoxyd Chloroformdämpfe einwirken. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + 3CHCl_3 = Cr_2Cl_6 + 3CO + 3HCl.$$

Es ist ferner der Chromalaun zu erwähnen, der in der Färberei als Mordant, mit Kochsalz gemischt zur Erzeugung von chromgarem Leder, zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, sowie zur Anfertigung von wasserdichten wollenen Stoffen verwendet wird. Für letzteren Zweck pflegte man früher Chromacetat anzuwenden, welches durch Zersetzung von Chromalaun mit Bleiacetat erhalten wurde. Der Chromalaun wird in der Regel in der Weise dargestellt, dass man Kaliumbichromat in Lösung nach Zusatz der geeigneten Menge Schwefelsäure mit Alkohol, Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure unter Erwärmen reducirt. Bei diesem Verfahren ist jedoch einerseits die Endreaction nicht gut zu erkennen, andererseits tritt häufig eine zu starke Erwärmung ein, welche eine spätere Krystallisation verhindert. A. Lidegg[4]) reducirt daher das Kaliumbichromat unter Zusatz von Schwefelsäure mittelst Oxalsäure. Die Reaction erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, und ist beendet, wenn keine Blasen von Kohlensäure mehr entweichen. Die Zersetzung erfolgt, abgesehen vom Krystallwasser, nach folgender Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2C_2O_4 + 4H_2SO_4 = K_2Cr_2(SO_4)_4 + 6CO_2 + 7H_2O.$$

Man vereinfacht die Anwendung der Chromoxydsalze als Beizen nach einem von Chaudet[5]) angegebenen Verfahren, wenn man mit Kaliumbichromat beizt, auf der Faser die Chromsäure mit schwefliger Säure etc. reducirt, dann auswäscht und färbt. Die auf diese Weise

---

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. CXI, 230. [2]) Brunner, Dingl. pol. J. CLXIX, 356. [3]) F. Serena, Mon. scientif. 1870, 708. Wagn. Jahresber. 1870, 249. [4]) A. Lidegg, Dingl. pol. J. CCVII, 321. Wagn. Jahresber. 1873, 405. [5]) Chaudet, Mech. Magaz. 1866, Nr. 2180, 26; Deutsche Industrieztg. 1866, 314. Wagn. Jahresber. 1866, 592.

erhaltenen Farben sind denen gleich, welche bei directer Anwendung von Chromoxydsalzen als Beizmittel erhalten werden.

Chromaventurin. Schliesslich mögen noch einige Worte über den Chromaventurin gestattet sein. Derselbe ist ein dunkelgrün gefärbtes Glas, in welchem hellgrünglänzende Flitter von abgeschiedenem Chromoxyd vertheilt sind. Er hat abgesehen von der Färbung die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen venetianischen Aventurin. Die Erfindung des Chromaventurins ist nicht ganz neu. A. Wächter[1]) hat bereits im Jahre 1849 eine Vorschrift gegeben, um eine Porzellanglasur herzustellen, in der sich Flitter von ausgeschiedenem Chromoxyd befinden. J. Pelouze[2]) beschrieb dann ein Verfahren, um Chromaventurin in compacten Glasmassen zu erhalten. Man soll zu dem gewöhnlichen Glassatze für weisses Glas eine ganz bestimmte Menge von Kaliumbichromat hinzufügen. Nach seinen Untersuchungen sind 40 Thle. Bichromat auf einen Glassatz von

250 Thln. Sand,
100 „ Natriumcarbonat von 90 p. C.,
50 „ Calciumcarbonat

die geeignetste Menge. Bei Anwendung von weniger Bichromat erhält man entweder keine oder nur eine sehr geringe Ausscheidung von Chromoxydkrystallen; bei Zusatz einer grösseren Menge von Bichromat ist das Glas mit einer verworrenen Masse von Flittern erfüllt und verliert an Glanz und Schönheit.

Aus den Untersuchungen von Pelouze lässt sich folgern, dass der Chromaventurin sich nur dann bildet, wenn das Chromoxyd in einem solchen Ueberschusse vorhanden ist, dass die Kieselsäure zur Bindung desselben nicht hinreicht. Es scheidet sich dann der Ueberschuss im krystallinischen Zustande aus.

Bereits auf der Weltausstellung in Paris waren schöne Proben von in den Glaswerken von St. Gobain erzeugtem Chromaventurin ausgestellt. Man nimmt dort einen Glassatz nach dem von Pelouze angegebenen Verhältnisse. Die Mischung wird in die gewöhnlichen Schmelztiegel gebracht und darin geschmolzen. Wenn die Masse flüssig ist, rührt man sie um, weil ein Theil des Chromsalzes oben auf der Flüssigkeit schwimmt. Alsdann giesst man nach Vollendung der Reaction das erhaltene Glas auf eine Metallplatte. Das Glas ist mit grünen Flittern angefüllt, aber sehr brüchig. Man sondert die besten Stücke ab und unterwirft sie einem verlängerten Schmelzprocesse; schliesslich erhält man eine Masse, welche wie gewöhnliches Glas behandelt werden kann. Da sich jedoch die grünen Blättchen in grösserer Menge

---

1) A. Wächter, Ann. Chem. Pharm. LXX, 57. 2) Pelouze, Compt rend. LXI, 613. Mon. scient. 1865, 994, 1057. Wagn. Jahresber. 1865, 421.

an der Oberfläche als im Innern des Glases vorfinden, so hat man bei der Verarbeitung des Glases darauf zu achten, dass man möglichst wenig von der Oberfläche durch Schneiden oder Poliren wegnimmt, indem die Schönheit des Productes mit der grösseren Anzahl von grünen Flittern steigt.

Der ausnehmend niedrige Preis, zu welchem der Chromaventurin hergestellt werden kann, lassen ihn für verschiedene Anwendungen, namentlich für ornamentale Zwecke geeignet erscheinen. Er zeigt nämlich an stark beleuchteten Orten die glänzendsten Lichtreflexe. Da der Chromaventurin bedeutend härter ist, als das gewöhnliche Fensterglas und der venetianische Aventurin, so ist er auch ein sehr geeignetes Material für die Arbeiten der Steinschneider.

Auszeichnungen für Chrompräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

Oesterreich.

Fabrik chemischer Producte in Hrastnigg	*Hrastnigg*	[15]	**Verarbeitung der Chromerze.**

Russland.

Uschkoff, Peter	*Elabug (Gouv. Wjatka)*	[9]	**Einführung und Betrieb der Fabrikation von Chromsalzen aus sibirischem Chromeisenstein.**

Wolfram.

Von Dr. **Jul. Philipp,**
Docenten an der Gewerbeakademie in Berlin.

Ernstliche Versuche, das den Chemikern schon lange bekannte Wolfram für die Technik nutzbar zu machen, sind erst in den letzten zwanzig Jahren gemacht worden. Nicht die Seltenheit des Vorkommens ist die Ursache der langen Vernachlässigung; wolframhaltige Mineralien, insbesondere das eigentliche „Wolfram", finden sich in England, Böhmen, Sachsen, im Harz, in Frankreich, Schweden, Südamerika u. s. w. in einigen Gegenden, wie bei Zinnwald im Erzgebirge in bedeutenden Massen, die lange Zeit als taubes Gestein auf die Halde gestürzt wurden, oder höchstens eine Verwendung als Pflastermaterial beim Strassenbau fanden. Es scheint, als ob die Industrie sich nicht an einen Körper wagte, der der Wissenschaft noch manches Räthsel aufzulösen gab. Erst als durch die Arbeiten von Berzelius, Wöhler, Laurent, Marguerite und in neuerer Zeit durch Riche, Bernoulli, Scheibler, Marignac, Roscoe, Zettnow und Andere die eigenthümlichen Verbindungsverhältnisse des Wolframmetalls festgestellt waren, als andererseits der immer mächtigere Aufschwung der Industrie, die in nie geahntem Umfange auftretende Concurrenz zur Ermittelung neuer Hilfsquellen für die Fabrikation billigerer, besserer oder neuer Artikel anspornte, wurde man (einige frühere unbedeutende und verfehlte Versuche abgerechnet) auf die eigenthümlichen Eigenschaften des Wolframs und seiner Verbindungen aufmerksam und machte grosse Anstrengungen zur Verwerthung derselben. Durch die Fortschritte der Wissenschaft war es jetzt möglich geworden, die Wolframverbindungen im wohl charakterisirten Zustande darzustellen, überhaupt die Wolframindustrie auf rationeller Basis zu begründen. Oxland gab im Jahre 1848 ein Verfahren an, das wolframsaure Natrium, jenes Salz, welches für die Darstellung der meisten Wolframpräparate als Grundlage dient, im Grossen darzustellen; er schmolz das gepulverte Wolframerz mit Soda unter Hinzufügung von etwas Salpeter auf der Sohle eines Flamm-

ofens, und zog die Masse mit Wasser aus; aus der neutralisirten und eingedampften Lösung krystallisirt das wolframsaure Natrium heraus. Es wird dies Verfahren im Princip noch heute angewandt.

Von dieser Zeit an nahm die technische Verwerthung der Wolframverbindungen einen schnellen Aufschwung und die Londoner Ausstellung 1862 zeigte die verhältnissmässig noch junge Industrie in einem derartigen Umfange entwickelt, dass derselben eine bedeutende Zukunft bevorzustehen schien. In dem Seitens der Jury von Hrn. A. W. Hofmann erstatteten Bericht[1]) über diese Ausstellung wird unter Anderem der Anwendung des Wolframmetalls zur Stahlbereitung, des wolframsauren Natriums als Surrogat für Zinnsalz in der Färberei und als Mittel, um Gewebe unentzündbar zu machen, und besonders der verschiedenen Wolframfarben gedacht. Leider sind die Hoffnungen, welche jene Ausstellung erregte, nicht in Erfüllung gegangen. Die Wolframindustrie hat seit jener Zeit eher Rückschritte als Fortschritte gemacht; sie hat sich, obwohl sich der Werth der einzelnen Präparate und Anwendungen nicht bestreiten lässt, nicht in dem Maasse einbürgern können, als man zu vermuthen berechtigt war. Viel mögen hierzu die Vorurtheile beigetragen haben, mit denen alles Neue in der Industrie zu kämpfen hat; häufig hat sich der Schwindel der Sache bemächtigt und dieselbe, an und für sich gut, doch bei dem grossen Publicum in Misscredit gebracht. Auch sind vielleicht die Fortschritte in der Darstellung der einzelnen Präparate nicht derartig gewesen, um sie in Bezug auf ihren Preis concurrenzfähig mit gleichzeitig auf den Markt gelangten anderen Producten von derselben Güte zu machen. Die Technik der Wolframverbindungen ist heutigen Tages noch nicht über das Stadium einer Versuchsindustrie herausgetreten. Nur in wenigen Fällen haben sich Wolframpräparate einer dauernden Einführung zu erfreuen gehabt. Dass aber trotzdem noch viel mit Wolfram, wenn auch in den meisten Fällen nur versuchsweise, gearbeitet wird, dass das Streben, diesen interessanten Körper in die Industrie einzuführen, noch immer ein reges ist, das beweist die grosse Anzahl von Wolframpräparaten, die in den chemischen Fabriken von Schuchardt in Görlitz, Biermann in Hannover und Anderen dargestellt werden und einen immerhin noch bedeutenden Absatz finden.

Die hauptsächlichsten Präparate, welche für die Zwecke der Technik in diesen Fabriken (die speciell chemischen Präparate für Zwecke des Laboratoriums kommen hier nicht in Betracht) dargestellt werden und in den Handel gelangen, sind: Gereinigtes Wolframerz, rohes und gereinigtes wolframsaures Natrium, wolframsaures Ba-

[1]) Hofmann, Reports by the Juries. International Exhibition of 1862, Class II, Sect. A. 80 bis 83.

rium, wolframsaures Chrom, wolframsaures Kupfer, Wolframsäure, Wolframbronzen, blaues Wolframoxyd, Wolframmetall und Wolframeisen. Ausserdem kommen noch von einigen Fabriken eigenthümliche Legirungen von Wolfram mit verschiedenen Metallen in den Handel, von denen später die Rede sein wird.

Das Wolframerz wird namentlich zum Zwecke seiner Anwendung für die Wolframstahlbereitung gepulvert, geröstet und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von Schwefel und Arsenik befreit. Die noch jetzt übliche Darstellungsweise des wolframsauren Natriums ist oben erwähnt. Eine grosse Menge dieses Salzes wird auch in England bei der Verarbeitung der wolframhaltigen Zinnerze als Nebenproduct gewonnen und in den Handel gebracht. Nach einer Mittheilung des Hrn. Stromeyer in Hannover ergab die Untersuchung eines solchen Natriumwolframiates einen Gehalt von circa 47 p. C. Wolframsäure. Es wird jedoch von Säuren wenig gefällt, weil das Salz die Wolframsäure zum grössten Theil in Form von Metawolframsäure enthält; erst nach dem Eintrocknen und schwachen Glühen der Masse lässt sich die Wolframsäure vollständig abscheiden. Das wolframsaure Natrium dient als Grundlage für die Darstellung der meisten anderen Wolframpräparate. Durch Vermischen seiner Lösung mit den Lösungen der entsprechenden Metallsalze werden wolframsaures Barium, wolframsaures Kupfer und wolframsaures Chrom als Niederschläge erhalten. Die Wolframsäure wird durch Zersetzung einer Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure, durch Glühen des wolframsauren Ammoniums oder nach einer zuerst von Christl[1]) beschriebenen Methode auf die Weise gewonnen, dass man die Lösung des wolframsauren Natriums mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt und das erhaltene Calciumwolframiat durch Salzsäure zersetzt. Man erhält nach der letzteren Methode die Wolframsäure von besonderer Reinheit und von schön gelber Farbe, so dass sie zur Anwendung als Malerfarbe in Vorschlag gebracht worden ist und zur Darstellung anderer Farben benutzt werden kann. Aus der Wolframsäure erhält man das Metall und blaue Wolframoxyd (wolframsaures Wolframoxyd W_2O_5). Um das Metall darzustellen, wird die Wolframsäure im Wasserstoffstrom oder mit Kohle gemengt im verdeckten Tiegel stark geglüht. Biermann in Hannover bringt in neuerer Zeit Wolframmetall, welches gegen 90 p. C. Wolfram enthält, zu einem erstaunlich billigen Preise in den Handel (das Pfund ungefähr 3 Rmk.). Eine Probe, die der Verfasser mit Natronkalk erhitzte, entwickelte ziemlich viel Ammoniak; man hat es daher hier vielleicht mit einer Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindung, wie solche durch Glühen eines Gemenges von wolframsaurem Natrium mit Salmiak erhalten wird, zu thun; es ist dies immerhin ein interes-

[1]) Christl, Dingl. pol. J. CXXIV, 398.

santes Product, welches in vielen Fällen das schwierig darzustellende reine Metall ersetzen dürfte. Nach Mittheilungen des Hrn. Biermann liefert derselbe jedoch auch durch Reduction mit Kohle in einem hermetisch verschlossenen Tiegel dargestelltes Metall (90 p. C.) zu ähnlichem Preise. Das blaue Wolframoxyd wird durch Erhitzen der Wolframsäure im Wasserstoffstrom bis zum Eintritt der schön indigblauen Färbung oder auf nassem Wege durch Einwirkung von Salzsäure und Zink auf Wolframsäure erhalten. Die von Wöhler entdeckte gelbe Wolframbronze (wolframsaures Wolframoxydnatron ($Na_2WO_4 + WO_2$, WO_3) sowie die entsprechende von Laurent zuerst dargestellte violette Kaliverbindung werden nach einer von Wright vereinfachten Methode durch Reduction von schmelzendem wolframsaurem Natrium (resp. Kalium), in dem ausserdem noch Wolframsäure aufgelöst worden, mittelst Zinn erhalten. Neuerdings hat Dr. Schnitzler[1]) in der Fabrik des Dr. Schuchardt in Görlitz grössere Mengen dieser Körper nach folgender Vorschrift erhalten: Es wurde zu wolframsaurem Natrium soviel Wolframsäure zugesetzt, dass das gepulverte bei stärkerer Hitze in einem Tiegel geschmolzene Gemenge, in eine Porcellanröhre gebracht, bei schwachem Holzkohlenfeuer höchstens zusammensinterte. Die Reduction erfolgt alsdann mittelst Leuchtgases in einigen Stunden; die Ausbeute ist bedeutend bei leicht zu treffendem mässigem Feuer. Man erhält auf diese Weise die Goldbronze nach genügender mehrmaliger Behandlung mit heisser Salpetersäure zur Oxydation überschüssigen Wolframoxyds und mit Natronlauge als ein im Sonnenlicht prachtvoll goldgelbes Pulver. Bei stärkerer Hitze erhält die Farbe einen Stich ins Carmoisinrothe (vielleicht durch einen geringen Gehalt an Kali veranlasst). Die Violettbronze (Kaliverbindung) erfordert etwas stärkere Hitze.

Anwendungen der Wolframpräparate. Wolframstahl. Eine der wichtigsten Anwendungen, welche vom Wolfram gemacht wurde, beruht auf der Eigenschaft des Wolframmetalls, sich mit dem Eisen zu legiren und selbst in kleiner Menge dem Gusseisen oder Stahl hinzugefügt, die Eigenschaften desselben wesentlich zu verändern. Köller war der Erste, welcher auf die grosse Härte und Festigkeit des Wolframstahls aufmerksam machte, und eine grosse Anzahl von Fabriken, namentlich in Steyermark und England, beschäftigten sich mit der Erzeugung von Wolframstahl. Da ein directer Zusatz von Wolframmetall wenigstens bei dem damaligen Zustande der Industrie zu kostspielig war, liess sich Oxland 1858 ein Verfahren patentiren, Wolframeisen für diesen Zweck herzustellen. Es wird das gepulverte Wolframmineral durch Rösten, Waschen und Behandeln mit

[1]) Schnitzler, Dingl. pol. J. CCXI, 481.

verdünnter Salzsäure von Schwefel- und Arsenverbindungen befreit und dann bei starker Weissgluth mit Kohle im verschlossenen Tiegel geglüht. Man erhält so eine pulverförmige Masse, die aus Wolframmetall, Kohle, Eisen und Mangan bestehend, unter dem Namen „Wolframmetall“ dem Gusseisen oder Stahl zugefügt wird. Bereits früher hatte Berthier[1]) angegeben, dass man auf diese Weise ein äusserst strengflüssiges Product mit einem Gehalt von 77·8 p. C. Wolfram erhält; um dasselbe leichtflüssiger zu machen, empfiehlt er der Schmelze auf 14 Thle. Wolfram 9·5 Thle. Eisenhammerschlag zuzusetzen, wobei eine vollständig geflossene Legirung mit 53 p. C. Wolfram resultirt. Derartige Legirungen in geschmolzenen Massen mit bestimmtem Wolfram- und Mangangehalt werden neuerdings von der Biermann'schen Fabrik in Hannover angefertigt und für Zwecke der Wolframstahlfabrikation in den Handel gebracht. Man erhält jedoch auch schon Wolframstahl, wenn man Eisen direct mit Wolframsäure oder gereinigtem Wolframmineral schmilzt und es wurde dieses Verfahren, als das billigere und bequemere, vorzugsweise in Anwendung gebracht. Die Reduction der Wolframsäure wird hierbei durch die Kohle des Eisens veranlasst und zwar, wie es scheint, durch den mechanisch beigemengten Kohlenstoff, da Bernoulli gefunden hat, dass nur graues Roheisen, mit Wolframsäure zusammengeschmolzen, Wolframstahl liefert, nicht aber weisses Roheisen.

Dass der Wolframstahl gewisse Vorzüge besitzt, lässt sich nicht mehr leugnen. Nach den ebenso gründlichen und gewissenhaften Untersuchungen, welche namentlich Leguen[2]) und Caron[3]) in neuerer Zeit über die Eigenschaften des Wolframstahls und seine fabrikmässige Darstellung (— Ersterer namentlich zeigte, wie man auch im Cupolofen und mit Hilfe des Bessemer-Verfahrens Wolframstahl erhalten kann —) angestellt haben, ist es wohl zweifellos, dass ein Zusatz von Wolfram dem Gusseisen oder Stahl eine ganz besondere Festigkeit und Härte verleiht. Nichtsdestoweniger kam der Wolframstahl bald in Misscredit und Vergessenheit. Es gelangte Wolframstahl in den Handel, welcher die angepriesenen Eigenschaften nicht besass, vielleicht in Folge nicht rationeller Fabrikation durch Verwendung von unreinem Wolframmineral; vielfach wurde die zu grosse Sprödigkeit des Wolframstahls getadelt; ausserdem wurde Wolframstahl zu hohem Preise verkauft, der keine Spur Wolfram enthielt. Dazu kam, dass das Bedürfniss nach Massenfabrikation, die allgemeinere Einführung des Bessemer - Verfahrens alle Versuche, auf andere Weise Stahl zu erzeugen, in den Hintergrund drängte.

---

[1]) Berthier, Traité des essays par la voie sèche 1834 II, 215.
[2]) Leguen, Compt. rend. LVI, 593; LIX, 786; LXIII, 967; LXVI, 619; LXVIII, 592. [3]) Caron, Ann. chim. phys. [3] LXVIII, 143.

Seit einigen Jahren wird in der von Mushet (— einem der Ersten, welcher Wolframstahl fabricirte —) gegründeten und an den jetzigen Besitzer Samuel Osborne übergegangenen Fabrik (Clyde Steel and Iron Works, Sheffield) wieder Wolframstahl fabricirt und unter dem Namen „Mushet's Specialstahl" als Werkzeugstahl in den Handel gebracht. Prof. Heeren [1]) theilt über diesen Stahl unter Anderem Folgendes mit: Der Specialstahl zeichnet sich durch ungewöhnliche Zähigkeit und Härte aus. Die wesentlichste Eigenschaft desselben besteht darin, dass er im ungehärteten Zustande eine solche Härte besitzt, dass er von einer guten englischen Feile nicht angegriffen wird, dass er aber, wenn man ihn auf gewöhnliche Weise zu härten versucht, gerade weicher wird, so dass er nun von der Feile ganz gut angegriffen wird. (Vergl. S. 821). In glühendem Zustande lässt er sich vortrefflich schmieden, muss aber alsdann die bezweckte Form vollständig erhalten, weil er nach dem Erkalten mit der Feile nicht mehr bearbeitet werden kann. Versuche, welche in der Maschinenfabrik von Knövenagel ausgeführt wurden, stellten die Güte und vortheilhafte Anwendbarkeit des Werkzeugstahles fest. Werkzeuge von Specialstahl, namentlich zu Hobelmaschinen, Drehstählen und ähnlichen auf Eisen, namentlich auf die harte Kruste gegossenen Stücken, angewandte Instrumente behalten in wunderbarer Weise ihre Schärfe. Gruner [2]) bemerkt über den Specialstahl, dass derselbe sich vortrefflich zu Drehstählen und ähnlichen Instrumenten eigne, nicht aber zu Werkzeugen, welche Stössen ausgesetzt sind, oder zu Schneidewerkzeugen im engeren Sinne. Dagegen haben Prof. Kick [3]) und Kellerbauer [4]) Mittheilungen über Versuche, welche mit dem Specialstahl in verschiedenen Fabriken angestellt wurden und ein ungünstiges Resultat ergaben, veröffentlicht; der Stahl zeigte eine ungemein grosse Sprödigkeit und wurde beim Schmieden trotz der angewandten Vorsicht stellenweise undicht. Ein Messer, welches für eine Hobelmaschine geschmiedet worden, auf welcher Gussstahlschienen für Weichen behobelt wurden, hielt die Schneide weit schlechter, als das sonst verwandte Gussstahlmesser von gleicher Form.

Analysen des Specialstahls [5]) wurden von Heeren, Janowsky und Gintl und Gruner veröffentlicht. Heeren fand Wolfram 8·3 p. C., Mangan 1·73 p. C., Janowsky und Gintl Wolfram 8·81 und 8·71 p. C. und Mangan 2·57 resp. 2·48 p. C., Gruner endlich Wolfram 7·98 p. C. Stromeyer hat (nach dem Berichterstatter zur Disposition gestellten Mittheilungen) diesen Wolframstahl gleichfalls analysirt und neben dem

---

[1]) Heeren, Dingl. pol. J. CCIV, 477, aus: Mitthl. des Gewerbevereins zu Hannover 1872. [2]) Gruner, Deutsche Industriezeitung 1873, 96. [3]) Kick, Deutsche Industriezeitung 1872, 346. [4]) Kellerbauer, Deutsche Industriezeitung 1872, 127. [5]) Frühere Analysen von Wolframstahl siehe Rammelsberg, Lehrb. der Metallurgie, 2. Aufl. 187, und Siewert, Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften XVI, 332.

gleichen Gehalt an Wolfram und Mangan noch 1·26 p. C. Zinn gefunden. Es berechtigt dies zu dem Schlusse, dass zur Darstellung dieses Stahles nicht Wolframmetall, oder reine Wolframsäure, sondern mit Zinnstein verunreinigtes Wolframerz angewandt worden. Es ist wohl denkbar, dass die verschiedenartigen Urtheile über die Güte des Wolframstahls darin ihre Begründung haben, dass durch die Anwendung des Wolframerzes nicht immer gleiche Producte entstehen, dass dagegen durch die Benutzung des Wolframmetalls oder der erwähnten Wolframeisenlegirung bessere und gleichmässigere Resultate erzielt werden könnten.

Noch eine andere Anwendung, die der Wolframstahl seit Kurzem gefunden hat, ist zu erwähnen; man benutzt ihn in der Telegraphie zur Anfertigung von Magneten, welche vor den gewöhnlichen Stahlmagneten den Vorzug haben, dass sie in Folge ihrer grösseren Härte den Magnetismus länger behalten.

Neben der erwähnten Osborne'schen (früher Mushet'schen) Fabrik beschäftigen sich noch mehrere Fabriken mit der Anfertigung von Wolframstahl, so unter anderen die Fabrik von Oxland in Gifford bei Plymouth, die Stahlwerke zu Bukau bei Magdeburg, zu Uslar am Solling und die Fabrik von Goldacker und Nesselrode in Moabit bei Berlin.

In neuerer Zeit sind in England und Frankreich Patente auf Legirungen des Wolframs mit Eisen und verwandten Metallen für bestimmte Zwecke genommen worden. Nach einem französischen Patent von Levallois[1]) in Paris soll man eine stahlartige Masse erhalten, wenn man Eisen, Wolfram und Nickel mit einem Flussmittel zusammenschmilzt. Die Mengen des anzuwendenden Eisens betragen je nach der Güte der herzustellenden Masse 93 bis 97 Thle., der Wolframzusatz variirt dementsprechend zwischen $6^1/_2$ und $2^1/_2$ Thln; der Nickelzusatz beträgt stets $^1/_2$ p. C. Das Flussmittel besteht aus Quarz, Borsäure und kohlensaurem Kalk. J. E. T. Woods und J. Clark in London nahmen ein Patent[2]) auf einen Zusatz von Wolfram und Chrom zu Eisen und Stahl. Der Zusatz von 1 bis 5 p. C. einer aus 10 Thln. Wolfram und 90 Thln. Chrom bestehenden Legirung zum Eisen und Stahl soll diesem Metall besondere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen das Rosten geben. Ein silberfarbiges, äusserst politurfähiges zum Speculummetall ganz vorzügliches Material soll durch Zusammenschmelzen von 67 Thln. Stahl und 33 Thln. Wolframchromlegirung, welche aus 5 p. C. Wolfram und 95 p. C. Chrom besteht, erhalten werden. Die Wolframchromlegirung (?) wird vermuthlich durch Reduction des wolframsauren Chroms erhalten. (Vergl. auch den Aufsatz Eisen S. 783, 793 u. 820).

Versuche, das Wolfram mit anderen Metallen zu legiren. Bernoulli hatte bereits in einer ausführlichen Arbeit[3]) gezeigt,

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1873, 158. [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1554. [3]) Bernoulli, Pogg. Ann. CXI, 573.

dass sich das metallische Wolfram, ausser mit Eisen, nicht direct mit anderen Metallen zusammenschmelzen lasse. Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Wismuth, Cobalt und Nickel legiren sich mit dem Wolfram nur bei gleichzeitig erfolgender Reduction; diese Legirungen sind jedoch sehr schwer schmelzbar und schon bei einem Gehalt von 10 p. C. Wolfram entstehen keine regulinischen Metalle mehr. Auch Caron[1]) hat vergebliche Versuche angestellt, zum Zweck der Geschützverbesserung Wolfram mit Zinn und Kupfer zu legiren. Trotzdem hiernach die Aussichten auf eine erfolgreiche Anwendung des Wolframs für Legirungen mit den erwähnten Metallen ungünstig zu nennen sind, werden auch jetzt noch nach dieser Richtung hin weitere Versuche angestellt. Aus Amerika wird berichtet[2]), dass dort unter dem Namen Minargent eine Legirung aus 100 Thln. Kupfer, 70 Thln. Nickel, 5 Thln. Wolfram und 1 Thl. Aluminium hergestellt werde, die dem Silber an Farbe und Glanz ähnlich sein und die Härte des Stahls besitzen soll. Biermann hat sich vielfach mit der Herstellung von Wolframlegirungen für technische Zwecke beschäftigt. Durch Reduction der betreffenden Wolframiate stellt derselbe Wolframcadmium, Wolframwismuth und Legirungen des Wolframs mit anderen Metallen in Pulverform her. Durch Erhitzen des Wolframerzes mit Kupfer im hermetisch geschlossenen Tiegel mit Kohlenstaub will derselbe auch metallische Legirungen von Wolfram mit Kupfer (bis zu einem Gehalt von 12 p. C. Wolfram) erhalten haben. Ob man es jedoch hier mit wirklichen Legirungen zu thun hat, oder ob diese Körper das Wolfram nur als Gemengtheil enthalten, dürfte wohl durch besondere Versuche erst festgestellt werden müssen.

Wolframsaures Natrium. Das wolframsaure Natrium, das erste Product bei der fabrikmässigen Verarbeitung des Wolframerzes, hat man auf die verschiedenste Weise für die Technik nutzbar zu machen versucht. Die erste Anwendung dieses Salzes als Ersatz der Zinnpräparate in der Färberei (— mit einer schwachen Lösung von wolframsaurem Natrium bei höherer Temperatur behandeltes Wollenzeug färbt sich in einer Flotte von Blauholz violett und bei längerem Kochen tief schwarz —) scheint ganz in Vergessenheit gerathen zu sein. v. Perger[3]) hat die Eigenschaft des Natriumwolframiates, mit Campêcheholz eine schwarze Färbung zu geben, zur Darstellung einer schwarzen Tinte benutzt. Die Wolframtinte, schwach mit Essigsäure angesäuert, ist nach den Angaben v. Perger's weit weniger gerinnbar als die Chromtinte, haftet gut am Papier und besitzt einen schönen braunschwarzen Farbenton.

Die wichtigste Anwendung hat das wolframsaure Natrium als sol-

---

[1]) Caron, Ann. chim. phys. [3] LXVIII, 145. [2]) Allgem. deutsche polytechnische Zeitung 1873, 44. [3]) v. Perger, Polytechn. Notizbl. 1868. 5.

ches zum Schutze von Geweben gegen Entflammung gefunden; sie rührt von den Herren Versmann und Oppenheim[1]) her. Das wolframsaure Natrium eignet sich für diesen Zweck, ausser durch seinen billigen Preis auch besonders dadurch, dass es beim Dämpfen der Gewebe unveränderlich ist, die Farben nicht angreift und die Stoffe nicht steif macht. Es ist diese Anwendung ausführlich im Jury-Bericht für die Ausstellung 1862[2]) besprochen. Ausserhalb Englands hat sich dieselbe nicht eingebürgert, trotzdem zu wiederholten Malen auf die Wichtigkeit eines Flammenschutzmittels für Kleider u. s. w. hingewiesen ist. In England ist man weiter gegangen; man hat das Natriumwolframiat auch als Flammenschutzmittel für Holz in Vorschlag gebracht. Neuerdings[3]) sind in der Staatswerfte von Devonport auf Befehl der englichen Admiralität nicht unerfolgreiche Versuche dieserhalb angestellt worden, welche in noch grösserem Maassstabe, namentlich in Rücksicht auf den speciell vorliegenden Zweck, die Schiffe vor Feuersgefahr zu schützen, fortgesetzt werden.

Prof. Sonnenschein[4]) hat auf eine interessante Eigenschaft des wolframsauren Natriums hingewiesen. Setzt man nämlich zu Leim Wolframsäure oder eine Lösung von wolframsaurem Natrium und dann Salzsäure hinzu, so bildet sich eine Verbindung von Wolframsäure und Leim, welche bei 30 bis 40° so elastisch ist, dass man ganz dünne Platten daraus ziehen kann. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird brüchig und fest, lässt sich aber durch Wärme wieder plastisch und knetbar machen; sie dürfte vielleicht als Kitt, Ausfüllungsmittel oder als Dichtungsmittel für Röhren und dergleichen Verwendung finden. Zum Färben der Baumwolle mit Anilinfarben war es von Wichtigkeit, dieselbe der Wolle ähnlich zu machen, sie zu animalisiren; es ist dazu vielfach wolframsaures Natrium benutzt worden; später aber wurde dieses Salz durch besser wirkende Mittel verdrängt. Sonnenschein hat auch versucht, mit wolframsaurem Natrium zu gerben. Das leimführende Gewebe erhält hierbei alle Eigenschaften, welche man von einem vorzüglich gegerbten Leder verlangt; jedoch werden daraus gefertigte Sohlen äusserst hart und in Folge dessen musste davon Abstand genommen werden, das Natriumwolframiat als Gerbemittel weiter zu benutzen.

Phosphorwolframsäuren. Durch Behandlung von Natriumwolframiat mit Phosphorsäure hat Scheibler[5]) die Natriumsalze von

[1]) On the comparative value of certain salts for rendering fabrics noninflammable; by Fred. Versmann and Alph. Oppenheim. London 1859.
[2]) Hofmann, Rep. by the Juries; Intern. Exhib. of 1862 Class II, Sect. A. 80 bis 83.
[3]) Nach einer Notiz in der Kölnischen Zeitung, 28. Juni 1874.
[4]) Sonnenschein, Polytechnisches Notizblatt 1870, 223.
[5]) Scheibler, Tageblatt der Naturforscherversammlung in Leipzig 1872, 114. Ber. Chem. Ges. 1872, 801.

zwei neuen Säuren, den Phosphorwolframsäuren, erhalten und aus diesen durch Zersetzung des Bariumsalzes mittelst Schwefelsäure die Säuren selbst als gut charakterisirte Verbindungen von sehr complicirter Zusammensetzung ($H_{15}PW_{11}O_{43} + 18H_2O$ und $H_{11}PW_{10}O_{38} + 8H_2O$) dargestellt. Diese Säuren, besonders die letztere, erscheinen wichtig wegen ihres ausgezeichneten Verhaltens gegen organische Basen. Aus Flüssigkeiten, welche z. B. $^1/_{200000}$ Strychnin oder $^1/_{100000}$ Chinin enthalten, werden die Basen noch deutlich niedergeschlagen. Zur Abscheidung und Reindarstellung von organischen Basen lassen sich die Säuren nicht ohne Weiteres anwenden, da Farbstoffe, leim- und peptonartige Körper und etwas Kalisalze mitgefällt werden. Durch fractionirte Fällung lassen sich die Basen jedoch ziemlich rein erhalten, da die ersten Niederschläge alle Farbstoffe u. s. w. enthalten. Die niedergeschlagenen Verbindungen der Basen mit der Phosphorwolframsäure werden durch Kalk zersetzt, wobei sich unlösliches phosphorwolframsaures Calcium bildet, während die Basen frei werden. Scheibler hat nach dieser Methode aus Rübenzuckermelasse eine neue interessante organische Basis, das Betain, abgeschieden. Die Phosphorwolframsäuren dürften möglicherweise für gerichtlich-chemische Untersuchungen und auch als Gegengift in Vergiftungsfällen mit organischen Basen werthvolle Anwendung finden.

Der Vollständigkeit wegen mag noch eine vor längerer Zeit von Riche[1]) publicirte Beobachtung erwähnt werden. Schmilzt man Schwefel mit saurem wolframsaurem Kalium oder Natrium und laugt die Masse mit Wasser aus, so bleibt Schwefelwolfram (WS_2) von bläulich schwarzer Farbe in weichen und sehr feinen Krystallen zurück, welche auf Papier oder der Hand wie Graphit abfärben und sich unter mässigem Druck vereinigen lassen. Es dürfte dieser Körper vielleicht als Surrogat für den Graphit für Zwecke der Bleistiftfabrikation und Galvanoplastik Verwendung finden können.

Wolframfarben. Das Wolfram bildet eine grosse Zahl verschiedenartig gefärbter Verbindungen, welche durch ihre Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse und andere Reagentien ausgezeichnet sind; vielfach hat man versucht, diese Körper als Farben zu verwenden, jedoch, im Allgemeinen, ohne günstigen Erfolg. Durch besondere Schönheit ausgezeichnet sind die unter dem Namen „Wolframbronzen“ bekannten Verbindungen von wolframsaurem Natrium resp. Kalium mit wolframsaurem Wolframoxyd; sie erregten bereits auf der Londoner Ausstellung, auf der sie in ausgezeichnet schöner Qualität und zu einem verhältnissmässig billigen Preise unter dem Namen Safran- und Magentabronze ausgestellt waren, die allgemeine Aufmerksamkeit. R. Wagner empfahl zuerst, diese Körper als Bronzefarben in der Bunt-

[1]) Riche, Ann. chim. phys. [3], L, 26.

papierfabrikation u. s. w. anzuwenden. Doch scheinen die hierauf bezüglichen Versuche nicht von Erfolg begleitet zu sein. Der Werth dieser Bronzefarben wird nämlich, wie A. W. Hofmann in dem mehrfach erwähnten Bericht über die Londoner Ausstellung ausführt, wesentlich beeinträchtigt durch ihre krystallinische Structur. Sie krystallisiren im regulären System und spalten sich demgemäss beim Pulverisiren immer wieder in regulärer Form, so dass das feinste Pulver immer noch aus kleinen Würfeln besteht. Ein solches Pulver besitzt aber bei gleichem Gewicht und gleicher Fläche nicht die Deckkraft, die einem aus Schuppen bestehenden Pulver (wie die gewöhnlichen Bronzefarben) beiwohnt; ausserdem wird ersteres auch das Licht in weit grösserer Menge absorbiren und folglich an Glanz einbüssen. Dazu kommt, dass der Preis der Bronzefarben doch im Verhältniss zu anderen Farben ein hoher war. Neuerdings sollen die Bronzen in der Glasfabrikation zur Herstellung verschiedenartig gefärbter Gläser Verwendung gefunden haben; dem Berichterstatter ist indessen etwas Näheres hierüber nicht bekannt geworden.

Auf der Londoner Ausstellung 1862 waren ferner folgende Wolframfarben bemerkenswerth: ein neues Mineralgelb (Wolframsäure), ein neues Mineralblau (wolframsaures Wolframoxyd W_2O_5), braunes Wolframoxyd (WO_2) und ein neues Violett (eine Mischung der Magentabronze mit blauem Oxyde). Trotz ihrer Schönheit und ihres verhältnissmässig billigen Preises scheinen jedoch auch diese Farben wenig Verbreitung gefunden zu haben. Nicht günstigere Resultate erzielten die Bemühungen, die Niederschläge, welche das wolframsaure Natrium mit den Metallsalzen bildet, als Farben zu verwenden. Von den zahlreichen Vorschlägen, welche in dieser Beziehung gemacht worden sind, mögen folgende erwähnt werden: Als Surrogat für Bleiweiss sind wolframsaures Zink von Köller und wolframsaures Barium von Sacc[1]) vorgeschlagen worden. Beide Körper sollen eben so gut decken, wie Bleiweiss und sind gegen Schwefelwasserstoff ebenso beständig, wie Zinkweiss. Nach einer weiteren Mittheilung von Sacc[2]) stellt Rousseau in Paris folgende Wolframiate zur Verwendung als Malerfarben dar: Wolframsaures Nickel (hellgrün), wolframsaures Chrom (dunkelgrün), wolframsaures Kobalt (violett, geglüht blau), wolframsaures Zinn (oxydul, indigblau), wolframsaures Eisen (oxyd, chamois). Die meisten dieser Farben (ausserdem noch wolframsaures Kupfer) werden auch in deutschen Fabriken dargestellt; eine dauernde Anwendung haben sie nicht gefunden. Nur das wolframsaure Chrom und wolframsaure Kupfer scheinen in grösseren Mengen zur Darstellung von Anilinschwarz nach einer von Spirk[3]) mitgetheilten Vorschrift consumirt zu werden. Es

[1]) Sacc, Compt. rend. LXVIII, 310. [2]) Sacc, Monit. scientif. 1869. 469.
[3]) Spirk, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 255.

soll sich dieses Schwarz ganz vorzüglich sowohl zum Handdruck als auch zum Maschinendruck eignen, weil es das Gewebe, die Abstrichmesser und Walzen nicht im Mindesten angreift, überaus leicht sich entwickeln lässt und nach erfolgter Entwickelung sich wie andere Dampffarben dämpfen lässt, ohne an Intensität einzubüssen. Schliesslich mag noch einer blauen Farbe Erwähnung gethan werden, auf welche sich Tessié du Motay für Frankreich ein Patent ertheilen liess. Nach der hierüber veröffentlichten Mittheilung [1]) werden Lösungen von wolframsaurem Natrium, Zinnchlorür, Ferrocyankalium und Eisenchlorid in näher angegebenen Mengen vermischt. Der entstandene missfarbige Niederschlag wird in dünnen Schichten ausgebreitet, gewaschen und mehrere Tage unter wiederholtem Umrühren dem Sonnenlicht ausgesetzt. Er erhält durch diese Behandlung eine tief blaue Farbe, welche dem Berliner Blau ähnlich ist, sich jedoch dadurch von demselben unterscheidet, dass sie durch das Sonnenlicht nicht verändert wird. Der Patentinhaber hält diesen blauen Körper für eine Verbindung von blauem Wolframoxyd mit einem Doppelcyanür von Eisen und Zinn. Es ist wohl natürlicher, anzunehmen, dass man es hier nur mit einem durch Zinn- und Wolframverbindungen verunreinigten Berliner Blau zu thun hat.

---

[1]) Tessié du Motay, Dingl. pol. J. CXCV, 376.

Eisen.

Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl,

ihre Darstellung und Eigenschaften.

Von Dr. **Adolf Gurlt**

in Bonn.

Dem Programme gemäss, welches diesem Berichte zu Grunde gelegt ist, wird die nachstehende Abhandlung über das Eisen weniger eine Beschreibung der auf der Wiener Ausstellung vorgeführten Erzeugnisse des Eisenhüttenwesens, als eine summarische Uebersicht der Fortschritte geben, welche die Metallurgie des Eisens und Stahls in den letzten 10 bis 14 Jahren gemacht hat, wobei besonders der chemische Gesichtspunkt festgehalten werden soll. Diese Abhandlung kann daher als eine Ergänzung der bisher erschienenen Ausstellungsberichte über das Eisen betrachtet werden, von denen besonders hervorzuheben sind:

1) Der amtliche Bericht der Centralcommission des Deutschen Reiches. Erstes Heft: I. Gruppe, Bergbau und Hüttenwesen, vom Berghauptmann Dr. Serlo in Breslau und Professor Dr. C. Stölzel in München. Braunschweig, 1874, Friedrich Vieweg und Sohn.

2) Der officielle Ausstellungsbericht der Centraldirection. Gruppe I. Section 2 und 3, das Hüttenwesen von Franz Kupelwieser, Professor der Probir- und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Leoben. Wien 1873.

3) Das Eisen auf der Wiener Weltausstellung 1873. Bericht an das königl. ungarische Finanzministerium von Anton Kerpely, Bergrath, ordentlicher Professor für Eisenhüttenkunde und Eisenhüttenanlagen an der königl. ungarischen Berg- und Forstakademie in Schemnitz. Schemnitz 1873, August Joerges.

Der vorliegende Aufsatz zerfällt naturgemäss in drei Abtheilungen, welche das Roheisen, das Schmiedeeisen und den Stahl behandeln und kann bei dem beschränkten Raume selbstverständlich nicht erschöpfend sein. Er enthält daher, unter Hinweisung auf die betreffende Literatur, nur das Wichtigste und zwar in sehr abgekürzter Form und gedrängter Darstellung.

I. Roheisen.

Die Erzeugung des Roheisens hat in den letzten Decennien ganz enorme Fortschritte gemacht, sowohl was die Menge wie auch was die Beschaffenheit des Productes betrifft und an ihnen hat der rationellere, auf strengwissenschaftliche Grundsätze basirte, Betrieb der Hohöfen, gegenüber der früher mehr vorherrschenden Empirie, unstreitig den grössten Antheil. Eine genaue Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der zu verarbeitenden Materialien und der erschmolzenen Producte hat vorzüglich dieses erfreuliche Resultat zuwege gebracht, daher in den nachfolgenden Zeilen ein Ueberblick über die hauptsächlichsten neueren analytischen Bestimmungsmethoden zur Vervollständigung des Bildes von der rationellen Entwickelung der Eisen- und Stahlindustrie zuerst gegeben werden soll. Es reiht sich dann die Darstellung der ausschliesslich metallurgischen Fortschritte an, namentlich soweit dieselben die Kenntniss der Erze, die Schmelzvorrichtungen, den Hohofenbetrieb, die Eigenschaften und die Constitution des Roheisens und endlich die Eisengiesserei betreffen.

Bestimmungsmethoden.

Wenn es schon für die technische Chemie im Allgemeinen von grosser Wichtigkeit ist, dass die analytischen Bestimmungsmethoden, deren sie sich bedient, um den Verlauf grösserer, im Gange befindlicher Operationen zu controliren und zu leiten, in möglichst kürzester Zeit ein brauchbares, wenn auch oft nur annähernd richtiges, Resultat liefern, so ist das ganz besonders der Fall bei der Darstellung von Eisen und Stahl im Grossen, indem hier durch fehlerhafte Leitung der Processe sehr leicht empfindliche finanzielle Verluste eintreten. Daher kommt der Hüttenmann oft in die Lage, neben exacten analytischen Methoden auch solche wählen zu müssen, die nur für specielle Fälle anwendbar sind und dann ein für technische Zwecke hinreichend genaues Resultat geben, wenn sie auch streng wissenschaftlichen Anforderungen nicht immer entsprechen. Hierhin gehören die volumetrischen und colorimetrischen Proben, die daher in der nachstehenden Uebersicht mit berücksichtigt werden müssen. Es ist selbstverständlich, dass hier nur von solchen Bestimmungsmethoden die Rede sein wird, die sich mehr oder weniger in die Praxis eingebürgert und bewährt haben.

Bestimmung des Eisens. Für die Bestimmung dieses Metalles in Erzen sind fast ausschliesslich Titrirmethoden in Gebrauch gekommen und zwar ist die Methode mittelst Oxydation einer Eisenoxydullösung durch übermangansaures Kalium am allgemeinsten, wobei man sich zur Titrestellung dieses letzteren mit grossem Vortheile des von Mohr vorgeschlagenen sehr unveränderlichen Doppelsalzes von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak statt der Oxalsäure bedient.

Später hat Mohr noch drei neue Methoden vorgeschlagen [1]), nämlich 1) Bestimmung dureh Titriren von Eisenchlorid durch Zinnchlorür in der Siedhitze bei Zusatz einiger Tropfen von Schwefelcyankalium als Indicator; 2) ebenso bei 50 bis 60° C. und Benutzung von Stärkelösung und Jodkalium zum Indiciren; 3) Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium bei Anwendung derselben Temperaturen und Indicatoren. Dieser letzten Methode gab Mohr wegen der grösseren Haltbarkeit der Lösung im Vergleich zu Zinnchlorür den Vorzug; K. List [2]) verwirft sie indessen ganz und gar als ungenau. Eine von R. Espenschied [3]) vorgeschlagene Methode zur Titrebestimmung einer Chamäleonlösung beruht darauf, dass übermangansaures Kalium sich mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure so zersetzt, dass

$$KMnO_4 + 5\,KJ + 8\,HCl = MnCl_2 + 5\,J + 6\,KCl + 4\,H_2O$$

wird.

Bestimmung des Mangans. V. Eggertz [4]) hat eine Methode zur Ermittelung des Mangans in Eisen und Eisenerzen angegeben, die sehr genaue Resultate geben soll und darin besteht, das Metall bei 50° C. als Mangansuperoxydhydrat mit Brom aus der Lösung auszufällen. In Spiegeleisen bestimmt Th. Rowan [5]) das Mangan durch Auflösen in Salzsäure, Oxydiren mit chlorsaurem Kalium, Kochen bis kein Chlor mehr entwickelt wird und starkes Concentriren; dann wird die Lösung vorsichtig mit kohlensaurem Natrium gesättigt, bis sie tief blutroth erscheint und noch kein kohlensaures Eisenoxydul ausfällt. Darauf wird die Lösung verdünnt und das Eisen als basisch essigsaures Eisenoxyd mit concentrirtem essigsaurem Natrium ausgefällt, 20 Minuten gekocht und filtrirt. Das Filtrat wird dann bei 36° C. mit Chlorgas behandelt bis es schwach riecht, 6 Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen, bis alles Mangansuperoxyd ausgefällt ist, wobei etwa gebildete Mangansäure durch Zusatz von wenig Alkohol reducirt wird; der Niederschlag wird endlich abfiltrirt und als MnO_2 gewogen.

---

1) Mohr, Dingl. pol. J. CLIV, 434; Chem. Centr. 1860, 76. 2) List, Bericht über die k. Provinzial-Gewerbeschule zu Hagen (Programm) 1860, 7. 3) Espenschied, Ann. Chem. Pharm. CXIV, 255; Chem. Centr. 1860, 702. 4) Eggertz, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, 371; Wagn. Jahresber. 1867, 12. 5) Rowan, Engineering 1870, June, 455; Chem. Centr. 1870, 592.

Bestimmung des Schwefels. V. Eggertz[1]) benutzt zur schnellen Schwefelbestimmung im Roheisen eine colorimetrische Probe, die darauf beruht, dass während des Auflösens in verdünnter Schwefelsäure ein hineingestellter Streifen von Silberblech durch das entwickelte Schwefelwasserstoff mehr oder weniger, schwach violett bis braun, gefärbt wird. J. Nicklès[2]) löst Eisen und Stahl in Brom zur Verhinderung der Gasentwickelung und verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure und bestimmt ihn als solche. K. Meineke[3]) löst Roheisen oder Stahl in Kupferchlorid auf, oxydirt den Rückstand mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, dampft mit Salzsäure zur Trockne, löst von Neuem mit Wasser und bestimmt als schwefelsaures Barium.

Bestimmung des Phosphors. K. Meineke fällt bei der obigen Methode aus dem letzten Filtrate durch Ammoniak das Eisenoxyd und die Phosphorsäure aus, löst den Niederschlag von Neuem in Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung. J. Spiller[4]) trennt den Phosphor in Roheisen und Stahl dadurch, dass er aus der kalten Lösung das Eisenoxyd und alle Phosphorsäure ausfällt durch Zusatz von wässerigem anderthalbkohlensaurem Ammonium, bis der anfangs rothe Niederschlag eine grünlichblaue Farbe, von kohlensaurem Eisenoxydul herrührend, zeigt. Der Niederschlag wird filtrirt, von Neuem gelöst und die Phosphorsäure bestimmt.

Bestimmung des Siliciums. Das Silicium ist wahrscheinlich im Roheisen, ähnlich wie der Kohlenstoff, in zwei Modificationen vorhanden, die sich beim Auflösen in Säuren verschieden verhalten, worüber Ausführlicheres weiter unten. Um nun die Bildung von Siliciumwasserstoff zu vermeiden, löst V. Eggertz[5]) das gepulverte Roheisen in Brom oder Jod auf, ohne merkbare Gasentwickelung, oxydirt den Rückstand und zieht aus ihm die Kieselsäure durch Kochen mit Sodalösung aus, von welcher sie dann mit Salzsäure niedergeschlagen und bestimmt wird. Boussingault[6]) ermittelt den Siliciumgehalt in Eisen und Stahl auf folgende Weise: Das fein gepulverte Material wird in einem Platinschiffchen in der Muffel eines Probirofens bei Rothgluth vollständig oxydirt, dann in ein Platinrohr geschoben und über einem Gasrost anhaltend erhitzt, während trocknes Chlorgas darüber geleitet wird. Dabei werden die Chloride des Eisens, Mangans, Schwefels und Phosphors verflüchtigt, während Kieselerde und

---

[1]) Eggertz, Berg. u. Hüttenm. Ztg. 1862, No. 10, 11; Dingl. pol. J. CLXIV, 186. [2]) Nicklès, Compt. rend. LV, 503; Dingl. pol. J. CLXV, 279. [3]) Meineke, Zeitschr. anal. Chem. 1871, 280. [4]) Spiller, Chem. Soc. J. IV, 148; Chem. News 1866, No. 332, 170; Chem. Centr. 1866, 732. [5]) Eggertz, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 377; Wagn. Jahresber. 1865, 30. [6]) Boussingault, Ann. chim. phys. XXII, 457; Wagn. Jahresber. 1872, 7.

Graphit zurückbleiben. Letzterer wird durch Verbrennen in Sauerstoffgas beseitigt und der Rückstand als Kieselsäure gewogen. So fand er im ostindischen Wootz 0·045 bis 0·060, in Gussstahl 0·070, 0·440, 0·09, in Krupp's Geschütz-Gussstahl 0·440, in Wolframstahl 0·093 und in grauem und weissem Roheisen von Ria 1·40 und 0·33 p. C. Silicium.

Bestimmung des Kohlenstoffs. Die Bestimmungsmethoden für diesen Körper, der in der Zusammensetzung des Roheisens und Stahls unstreitig die wichtigste Rolle spielt, sind in den letzten 12 Jahren wesentlich vervollkommnet worden. Bekanntlich tritt der Kohlenstoff im Eisen in zwei Modificationen auf, nämlich im chemisch gebundenen und freien, graphitartigen, Zustande. Die letztere entsteht immer aus der ersteren durch Zersetzung von Kohleeisen und kann durch anhaltendes Schmelzen auch wieder in diese zurückgeführt werden. Im Folgenden wird der chemisch-gebundene Kohlenstoff immer als αC, der Graphit als βC bezeichnet werden. Bei der Kohlenstoffbestimmung liegt die grösste Schwierigkeit darin, dass sich beim Auflösen des Eisens oder Stahls in Säuren stets Kohlenwasserstoffe bilden, die sich der Analyse entziehen; daher hat man sich bemüht, solche Zersetzungsmethoden anzuwenden, bei denen keine Gasentwickelung stattfindet. H. Hahn [1]) fand nämlich, dass sich beim Auflösen des Roheisens in Salzsäure drei verschiedene gasförmige Kohlenwasserstoffe und ein flüssiger, als Oel, von penetrantem Geruche, abscheiden, daher sich im Rückstande nur ein Theil des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffes vorfindet. Weyl [2]) suchte deshalb die Lösung durch Mitwirkung des galvanischen Stromes zu bewirken, indem er 5 bis 6 g Roheisen, bei Lösung in verdünnter Salzsäure, als positive Elektrode in ein Bunsen'sches Element einschaltete, wobei der Kohlenstoff in der Form des Eisens ausgeschieden zurückblieb. Indessen hat L. Rinman [3]) gefunden, dass diese Methode nicht genau sei, indem sie zu wenig Kohlenstoff angiebt. Um über die Genauigkeit verschiedener Methoden Auskunft zu erhalten, stellte v. Fellenberg [4]) vergleichende Versuche mit den folgenden an. 1) Methode von Brunner durch oxydirendes Lösen mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und Wägen des Kohlenstoffs als Kohlensäure; 2) Methode von Berthier durch Oxydiren des Eisens in feuchter Luft, Verbrennen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Bestimmen als Kohlensäure; 3) Methode von Berzelius durch Auflösen in Kupferchlorid und Verbrennen des Rückstandes; 4) Methode von demselben durch Auflösen mit Kupfer-

[1]) Hahn, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 57; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 201; Wagn. Jahresber. 1864, 33. [2]) Weyl, Pogg. Ann. CXIV, 507; Dingl. pol. J. CLXIII, 120. [3]) Rinman, Zeitschr. anal. Chem. 1864, 336. [4]) v. Fellenberg, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 195.

vitriol und Kochsalz. Es wurden die folgenden Resultate erhalten für Gesammtkohlenstoff aus grobkörnigem Roheisen a, und aus feinkörnigem b.

	1.	2.	3.	4.
a.	3·504	3·820	3·950	3·853
b.	3·593	4·020	4·080	4·040

C. Ullgren [1]) löst das Eisen in neutralem, schwefelsaurem Kupfer, behandelt den Kohlenstoff und Kupfer enthaltenden Rückstand mit Chromsäure und Schwefelsäure, zur Oxydation des ersteren, und absorbirt die Kohlensäure in Kalilauge, mit welcher Bimssteinstückchen getränkt waren, die in ein Glasrohr eingeschlossen sind. Aehnlich verfuhr A. H. Elliot [2]), indem er in schwefelsaurem Kupfer löste, den Rückstand zur Beseitigung des ausgefällten Kupfers mit Kupferchlorid im Verhältniss wie 1 : 2 kochte und den Kohlenstoff mit Chromsäure zu Kohlensäure verbrannte. Boussingault's Methode [3]) besteht in Folgendem: Das fein gepulverte Eisen wird bei 80 bis 100° C. mit nassem Quecksilberchlorid zusammengerieben, getrocknet und in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrome erhitzt, um das Quecksilberchlorür zu verflüchtigen und im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Der zurückgebliebene Kohlenstoff ist dann schön schwarz und sehr voluminös und α C verbrennt beim Erhitzen wie Zündschwamm, während β C nur mit Sauerstoffgas verbrannt werden kann. Später modificirte er die Methode dahin [4]), dass die Behandlung trocken im Platinschiffchen geschah, doch muss dann das Quecksilberchlorid 4 bis 5 Mal soviel Chlor enthalten, als zur Umwandlung des Eisens in Eisenchlorid erforderlich ist. Endlich bleibt noch die colorimetrische Kohlebestimmung von V. Eggertz [5]) zu erwähnen, die für die Stahlhütten von grossem Werthe geworden ist. Für die Stahlfabrikation ist es wichtig, eine schnell auszuführende Kohlenstoffprobe zu haben. Wenn Eisen in chlorfreier Salpetersäure von 1·2 Vol.-Gew. gelöst wird, so scheidet sich ein desto dunkleres, Kohlenwasserstoff haltendes, Product ab, je mehr Kohlenstoff es enthielt, ohne dass der Graphit dabei angegriffen wird und hierauf gründete Eggertz seine colorimetrische Probe. Von dem zu untersuchenden, fein gepulverten, Materiale von höchstens 0·2 Linien Korngrösse wird 0·1 gr in einem weissen Probirglase von 4 Decimalzoll Länge und 0·4 Decimalzoll

---

[1]) C. Ullgren, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 59 u. 70; Chem. Centr. 1862, 950; Wagn. Jahresber. 1862. 10. [2]) A. H. Elliot, Chem. Soc. Journ. 1869. 346. [3]) Boussingault, Compt. rend. LXVI, 873; Wagn Jahresber. 1868, 11. [4]) Boussingault, Ann. chim. phys. XIX, 78; Wagn. Jahresber. 1870, 7. [5]) Eggertz, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 373; Dingl. pol. Journ. CLXX, 330; Wagn. Jahresber. 1863, 20.

Weite bei 80° C. in einem Wasserbade mit 1·5 bis 5 cbcm Salpetersäure von 1·2 Vol.-Gew. gelöst. Nach Aufhören der Gasentwickelung (bei Stahl in 2 bis 3 Stunden) kühlt man das Glas in Wasser auf die gewöhnliche Temperatur ab, giesst die Lösung vorsichtig von dem, aus Graphit und Schlacke bestehenden, Rückstande in eine Bürette und verdünnt sie so lange mit Wasser, bis man die Farbe einer Normallösung genau erreicht hat, die so bereitet ist, dass 1 cbcm derselben genau 0·1 p. C. Kohlenstoff entspricht. Diese Normallösung wird dargestellt durch Lösen von Gussstahl mit genau bekanntem Kohlenstoffgehalte in Salpetersäure von 1·2 Vol.-Gew., so dass 1 cbcm dieser Lösung 0·001 gr Kohlenstoff entspricht. Hält z. B. der Stahl 0·76 Kohlenstoff und man löst 0·1 gr auf, so erhält man 7·6 cbcm Normallösung. Da sich die Farbe derselben aber schon nach 24 Stunden ändert, so stellt Eggertz die entsprechende Farbennüance her durch Auflösen von gebranntem Zucker in gleichen Theilen Wasser und Alkohol und Aufbewahren in einem versiegelten Glasrohre von der gleichen Dicke wie die Bürette. Diese Probe findet auf den schwedischen Bessemerhütten zum Sortiren des Stahls seit lange allgemeine Anwendung und ist, natürlich immer unter denselben Umständen, bis 0·05 p. C. Kohlenstoff abwärts recht brauchbar. In Seraing bei Lüttich wird die Probe so ausgeführt, dass man gleichzeitig zwei Proben von Feil- oder Bohrspähnen von 0·2 gr Gewicht bei 80° im Wasserbade mit 20 cbcm Salpetersäure von 1·2 Vol.-Gew. löst und zur Darstellung der Normalflüssigkeit Stahl mit 0·61 bis 0·63 p. C. wählt. Auch Gruner[1]) empfiehlt diese Methode sehr angelegentlich für Stahl, da sie mit der nöthigen Vorsicht bei Stahl aus immer gleichem Rohmateriale, bei dem nur der Kohlenstoffgehalt variirt, sehr gute Resultate giebt. Dagegen lassen sich Stahlsorten verschiedenen Ursprungs nach derselben nicht vergleichen. Nach Hermann[2]) bieten sich jedoch bei etwas hohem Kohlenstoffgehalt, wegen der leichten Veränderung der Normallösung, Schwierigkeiten, und J. Blodget-Britton[3]) stellt die letztere deshalb mit gebranntem Kaffee in verdünntem Alkohol in verschiedenen Nüancen in versiegelten Röhren von $^5/_8$ engl. Zoll Durchmesser dar, so dass die hellste Farbe einem Gehalte von 0·02 Kohlenstoff aus 1 gr Stahl, gelöst in 15 cbcm Salpetersäure von 1·2 Vol. Gew., entspricht, und jede folgende dunklere Nüance um 0·02 p. C. steigt, also wie 0·02, 0·04, 0·06, 0·08 u. s. f. Hermann[4]) zieht statt der Eggertz'schen Probe die Kohlebestimmung durch directe Verbrennung des Kohlen-

---

[1]) Gruner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 447; Wagn. Jahresber. 1870, 9. [2]) Hermann, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 296. [3]) Blotget-Britton, Chem. News. 1870. Nro. 561, 101. [4]) Hermann, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 296; Engineering 1870. Nov. 341; Wagn. Jahresber. 1871, 3.

stoffs im Sauerstoffstrome in einem Platinschiffchen vor, das in einem Platinrohre mit Gasrost geglüht wird. Die fein gepulverte Stahlprobe ist nach 40 Minuten vollständig oxydirt und die Operation beendet, während der Rückstand nur noch aus Eisenoxyd besteht. Der Kohlenstoff wird als Kohlensäure in einem Kalirohre bestimmt.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung dieses Körpers im Roheisen und Stahl ist in neuerer Zeit von Bedeutung geworden, da Schafhäutl seine Anwesenheit darin schon früher behauptet hatte und zwar in der Form von Stickstoff-Silicium, während einige französische Chemiker ihn sogar für ein wesentliches Element des Stahls erklärt hatten. J. Bouis [1]), bestimmte den Stickstoff im Stahl dadurch, dass er ihn in einem Wasserstoffstrome glühte, wobei er Ammoniak erhielt, aus dessen Menge er den Stickstoff berechnete. Auf diese Weise will er in verschiedenen Stahlsorten 0·0014 bis 0·00059 p.C. und in weissem Roheisen 0·0015 p.C. Stickstoff nachgewiesen haben! C. Ullgren [2]) glaubte die Ansicht von Frémy, Bouis und Boussingault adoptiren zu sollen, dass der Stickstoff im Roheisen in zwei allotropen Modificationen vorhanden sei, von welchen beim Auflösen in Salzsäure die eine in Ammoniak verwandelt werde, während die zweite im Rückstande mit der kohligen Masse verbleibe. Die erstere bestimmte er nun so, dass er das gepulverte Roheisen in einer tubulirten Retorte in schwefelsaurem Kupfer und geschmolzenem Chlornatrium löste, dann reines Kalkhydrat zusetzte und die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirte, worauf sich das Ammoniak im Destillate befand. So gaben zwei Proben von weissem Roheisen 0·103 und 0·102 p.C. Stickstoff. Die zweite Modification war nur im gasförmigen Zustande zu bestimmen durch Verbrennen des ungelösten Rückstandes mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, wobei auch der Graphit leicht oxydirt werden soll. Die entstandene schweflige Säure wurde von Bimssteinstückchen absorbirt, die mit saurem chromsaurem Kalium getränkt waren und die getrockneten Gase in einem graduirten Rohre über Quecksilber gesammelt. Aus diesen wurde dann die Kohlensäure durch Kaliumhydrat absorbirt und der Stickstoff volumetrisch bestimmt und in einer Probe 0·005 p.C. gefunden. L. Rinman [3]) löste 2 gr Substanz in 13 cbcm Salzsäure von 1·12 Vol.-Gew. bei Abschluss der Luft unter heftigem Kochen in einer Retorte, kühlte ab und fällte mit frisch gelöschtem Kalkbrei. Der Niederschlag wurde in eine tubulirte Retorte gebracht und im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Hierbei fand sich

---

[1]) J. Bouis, Compt. rend. LI, 1195. [2]) Ullgren, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 59 u. 70; Wagn. Jahresber. 1862, 10. [3]) L. Rinman. Verhandlungen d. schwedischen Akademie XXII, Nr. 6, 443; Journ. f. prakt. Chem. 1867, C, 33; Berggeist 1867, Nr. 76.

das Ammoniak im Destillate und dieses wurde mit Lackmuslösung versetzt und mit Oxalsäure titrirt. So fand er in weissem Roheisen von Langbanshytta 0·008, in grauem von ebendaher 0·005, in Cementstahl 0·016 und in Bessemerstahl 0·005 bis 0·011 p. C. Stickstoff. Auch Rammelsberg [1]) hat sich mit der Stickstofffrage beschäftigt; er fand beim Auflösen von Spiegeleisen etwas Ammoniak, entsprechend 0·002 p. C. Stickstoff, dagegen enthielt der Rückstand nur dann Stickstoff, wenn er ihn durch längere Berührung mit der Luft daraus absorbirt hatte. Auch gepulvertes Eisen, das vor dem Auflösen mit Kaliumhydrat gewaschen war, liess keinen Stickstoff erkennen, wohl aber, wenn es in gepulvertem Zustande an der Luft gelegen und aus derselben Ammoniak absorbirt hatte. Diese Resultate scheinen darauf hinzuweisen, dass der Stickstoff im Eisen oder Stahl überhaupt nicht vorhanden ist, und dass die gefundenen minimen Mengen aus der Luft herrühren.

Eisenerze.

Im Folgenden können nur einige wenige Eisenerze erwähnt werden, an die ein besonderes Interesse geknüpft ist, während hinsichtlich einer grossen Zahl veröffentlichter Analysen auf andere Schriften verwiesen werden muss. So enthält die *Revue universelle des mines etc.*, welche von de Cuyper redigirt bei Noblet in Paris und Lüttich erscheint, in dem Ausstellungsberichte für 1867 eine grosse Zahl derselben von Erzen, die auf französischen, belgischen und englischen Eisenhütten verschmolzen werden, und für Schweden und Oesterreich ist dieses der Fall in Anton Kerpely's Bericht: Das Eisen auf der Wiener Weltausstellung 1873, Schemnitz 1873, auf welche Quellen wir hier verweisen müssen.

Die Benutzung der Schwefelkiesrückstände, welche früher als werthlos fortgeworfen wurden, an Stelle der Eisenerze, ist ein neuer Triumph der Wissenschaft, indem es ihr gelungen ist, dieselben so vollständig zu entschwefeln, dass sie mit weniger Schwefel in den Hohofen kommen, als viele geschätzte natürliche Eisenerze. W. Gossage [2]) scheint zuerst dieses Ziel erreicht zu haben und Claudet [3]) berichtet darüber von Newcastle, Mostyn u. a. O.

Die chemischen Fabriken Grossbritanniens verarbeiten seit mehreren Jahren die Schwefelkiese von Huelva in Spanien, welche 2 bis 4 p. C. Kupfer enthalten. Nach der Abröstung zur Darstellung von Schwefelsäure werden die Rückstände gemahlen und in einem Flamm-Röstofen

[1]) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1862, 692; Dingl. pol. J. CLXVIII, 127. [2]) Gossage, London. Journ. 1860 April, 202; Chem. Centr. 1860, 783. [3]) Claudet, Revue universelle 1866, X, 211; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, 52.

mit Kochsalz und Salzsäure geröstet, wobei sich Kupferchlorid bildet, und der letzte Theil des Schwefeleisens in ein lösliches Sulfat verwandelt wird. Diese werden dann ausgelaugt und das Kupfer durch Kochen mit Eisen niedergeschlagen, während der getrocknete Rückstand, unter dem Namen *Blue Billy*, an die Eisenhütten verkauft wird. Er besteht fast aus reinem Eisenoxyd mit nur Spuren von Schwefel und Kupfer und wird theils auf Hohöfen verarbeitet, theils direct in den Puddelöfen zum Herdfuttern, *fettling*, verwendet, indem sein Eisen durch den Kohlenstoff des Roheisens sehr leicht reducirt wird und das Ausbringen bedeutend vermehrt. Auch auf Vorwärtshütte, bei Waldenburg in Schlesien, sind von E. Richters [1]) Schwefelkiesrückstände auf Roheisen verarbeitet worden, zusammen mit Magneteisenstein und anderen Erzen. Bei Verwendung von 25 p. C. in der Beschickung und bei Zuschlag von 35 p. C. Kalkstein wurde graues Roheisen mit nur 0·022 p. C. Schwefel erblasen, während die gleichzeitig fallende sehr basische Schlacke über 6·75 p. C. Schwefelcalcium enthielt.

Sehr phosphorhaltige Eisenerze sind schwieriger zu verarbeiten, da fast aller Phosphor in das Eisen geht; deswegen hat seit vielen Jahren Jacobi [2]) zu Kladno in Böhmen versucht, die dortigen reichen Chamoisite von Nuschic zu entphosphorn und auf der Ausstellung befand sich eine sehr interessante Sammlung von rohem und gereinigtem Erz, von Roheisen und daraus dargestellten Stäben, Blechen u. s. w. von Schmiedeisen, seitens der Prager Eisenindustrie-Gesellschaft. Der Chamoisit enthält den Phosphor als phosphorsaure Thonerde, die in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure auflöslich ist. Diese letztere wird theils durch Rösten von Schwefelkiesen, theils durch Reduction von Schwefelsäure mit Kohle dargestellt. Die phosphorsaure Thonerde wird so durch Auslaugung entfernt und aus der Lösung zur Benutzung für Düngezwecke wieder abgeschieden. Die Erze für einen grossen Hohofen werden jetzt sämmtlich auf diese Weise behandelt. Auch A. Stromeyer [3]) hat versucht die phosphorhaltigen Erze von Ilsede bei Peine, in Hannover, zu reinigen. Dieses der Kreide angehörige Brauneisenerz besteht aus runden und eckigen Körnern, die durch ein Bindemittel von kohlensaurem und phosphorsaurem Calcium verkittet sind. Nachdem der Eisenstein gebrannt, wurde er mit schwacher Salzsäure ausgelaugt, wobei saures phosphorsaures Calcium in Lösung ging, aus der es dann wieder gefällt wurde. Dieser Niederschlag enthielt

Fe_2O_3	CaO	P_2O_5	$CaCl_2$
12·77	36·33	42·28	8·60

[1]) E. Richters, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 120. [2]) Jacobi, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 435. [3]) Stromeyer, Mittheil. d. Hannover. Gewerbevereins 1865, 11; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 264.

Für die Darstellung von Spiegeleisen sind in neuerer Zeit manganhaltige Spatheisensteine sehr gesucht. Es folgen hier einige Analysen, nämlich a. Stahlstein von Müsen nach Fresenius[1]); b. von Grube Kirschenbaum; c. von Grube Huth; d. von Wallscott in Sommerset, sämmtlich nach David Forbes[2]).

	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Unlösl.
a.	74·47	17·08	1·34	5·75	1·08
b.	76·04	13·50	1·13	1·87	0·95
c.	75·39	18·20	1·50	5·08	0·18
d.	55·00	24·00	—	—	—

Titanhaltige Eisenerze sind wiederholt als Zuschlag zu schwefel- und phosphorhaltenden Beschickungen als Reinigungsmittel vorgeschlagen worden. David Forbes[3]) hatte solche Erze schon 1847 zu Eidsfoss, in Norwegen, verschmolzen und dabei gefunden, dass sie um so schwerer reducirbar waren, je mehr Titan sie enthielten; wenn unter 8 p. C., so waren sie leicht zu verschmelzen. Die Schlacke enthielt fast alles Titan und hatte nach dem Erkalten eine grünliche oder grünlichbraune Rinde, die oft mit Krystallnadeln besetzt war. Das erblasene Roheisen war frei von Phosphor, mit Spuren von Schwefel und 0·03 Titan. Die Eisenerze bestanden: a. von Krageroe, b. von Eger bei Drammen aus:

	FeO, Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	TiO_2	S	P
a.	58·07	0·14	2·61	2·11	1·88	19·90	15·10	0·19	—
b.	53·73	0·48	1·70	3·55	3·98	28·10	7·10	0·59	0·77

Analysen einiger wichtigen englischen Eisenerze von Gruner und Lan[4]) sind in einer Arbeit über die dortige Eisenindustrie veröffentlicht.

Schmelzvorrichtungen.

Obgleich über die zweckmässigste Construction des vorzüglichsten Schmelzapparates, des Hohofens, bei den orthodoxen Hohöfnern noch viel Mysticismus und Vorurtheil herrscht, so kann doch der Satz als unzweifelhaft richtig hingestellt werden, dass bei gleichen Beschickungen und Zeitabschnitten die Productionsfähigkeit eines Hohofens proportional der Menge des darin verbrannten Brennstoffes ist. Um daher die Production zu steigern und gleichzeitig an Brennmaterial und Selbstkosten

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1863, 40. [2]) Forbes, Journ. of the Iron and Steel Inst. 1872, Febr., 172. [3]) Forbes, Chem. News 1868, XVIII, 275; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 102. [4]) Gruner u. Lan, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 60; Wagn. Jahresber. 1862, 15.

zu sparen, hat man den Hohöfen in neuerer Zeit immer grössere Dimensionen gegeben und gleichzeitig die Menge, Pressung und Temperatur des Gebläsewindes vermehren müssen. Dies möge hier durch ein paar Beispiele illustrirt werden. Auf dem ältesten Coke-Hohofenwerke des Continents, zu Gleiwitz, producirten die Oefen:

1799	bei	40·31 cbm Inhalt	350 Ctr. per Woche	
1829	„	48·14 „	504	„
1854	„	117·58 „	896	„
1872	„	220·70 „	5000	„

Zu Königshütte in Oberschlesien bestanden folgende Ofendimensionen:

	1829	1855	1865	1872
Höhe über den Formen	12·11 m	14·4 m	14·8 m	13·5 m
Gichtweite	1·25 „	2·2 „	3·14 „	3·77 „
Kohlensackweite . . .	3·22 „	4·7 „	4·47 „	5·65 „
Inhalt	46·98 cbm	138·4 cbm	204 cbm	231·6 cbm

Von Oefen mit freistehendem Schachte, nach Büttgenbach's System, haben diejenigen zu Schwechat bei Wien 19 m Höhe, 5·74 m Kohlensackweite, 2·46 m Gestellweite und produciren 7000 Ctr. Roheisen per Woche, und der neueste Ofen zu Ilsede, bei Peine, erbläst bei 16·22 m Höhe, 5·26 m Kohlensack, 4·37 m Gichtweite und 216 cbm Inhalt mit sechs Formen 11 942 Ctr. wöchentlich. Noch viel grössere Dimensionen erhielten nach und nach die Oefen des Cleveland-Districtes in England, welche ein oolithisches Eisenerz verschmelzen. 1851 hatten sie 42 Fuss engl. Höhe, 15 Fuss im Kohlensack und mit Wind von 320 bis 360° C. erbliesen sie täglich 20 bis 26 Tonnen (à 1000 Kg) mit 32 bis 40 Ctr. Durham-Coke pro Tonne. 1870 bestanden Oefen von 90 Fuss Höhe, 30 Fuss Kohlensackweite und 41 149 Cubikfuss Inhalt; doch haben die meisten nur 25 000 bis 30 000 Cubikfuss Capacität, und die Tagesproduction einzelner ist auf 90 Tonnen, oder auf 15 600 Ctr. in der Woche gestiegen.

Was nun Einzelnheiten der Construction angeht, so wurde die von E. Rath [1]) zu Königshütte ohne wesentlichen Nutzen versucht, indem man den Kernschacht über der Rast terrassenförmig zustellte, um in den so gebildeten Hohlräumen die Gase anzusammeln und auf die Erze länger einwirken zu lassen. M. Morgan schlug vor, das Gestell 9·5 m weit zu machen und im Inneren mit einem hohlen Conus zu versehen, durch den Wind eingeblasen werden sollte, während Goguel [2])

[1]) E. Rath, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860, 7; Polyt. Centralbl. 1860, 280.
[2]) Goguel, Génie industrie. 1863, XXVI, 56.

ein fahrbares Ofengestell anwenden wollte. Statt dieser wenig praktischen Vorschläge sind freistehende Ofengestelle mit Wasserkühlung durch eingemauerte Kasten oder durch Berieselung jetzt allgemein eingeführt, während der ganze obere Ofen durch gemauerte oder eiserne Träger abgefangen ist. Durch dieses Mittel gelingt es, den Oefen eine lange Dauer zu geben, und so wurde z. B. kürzlich zu Hörde, bei Dortmund, ein solcher ausgeblasen, der ununterbrochen 20 Jahre im Betriebe gewesen war. Von Oefen besonderer Construction sind die folgenden anzuführen: Das System von Rachette [1]), welches seit 14 Jahren zu Nischne-Tagilsk im Ural für Holzkohlenöfen angewendet wird, wurde von Aubel auch für Cokeöfen zu Mühlheim am Rhein ausgeführt, und es würde ohne Zweifel vollständigen Erfolg gehabt haben, wenn die Eisenerze von besserer Qualität und die Finanzen der Gesellschaft in besserer Ordnung gewesen wären. Bei diesem Systeme hat der Querschnitt des Ofens die Form eines Oblonges, auf dessen beiden langen Seiten eine grosse Zahl von Formen vertheilt ist, während beide kurze Seiten als Arbeitsseiten dienen. Das System der Gebrüder Büttgenbach [2]) ist seit 1865 auf der Neusser Hütte, bei Düsseldorf, in Anwendung und ist auch vielfach in Frankreich, Deutschland und Oesterreich eingeführt. Bei demselben fällt der Ofenmantel ganz und gar fort und der Ofen besteht nur aus dem frei getragenen Kernschachte und einem freistehenden Gestelle, während gleichzeitig die Gasableitungsröhren als Träger für die Gichtbrücke dienen. Zu Neusser Hütte werden aus einer armen Beschickung mit nur 27 p. C. Ausbringen täglich 800 Ctr. Roheisen erblasen, mit einem Verbrauch an Coke von 135 Pfund für 100 Pfund graues und von 95 Pfund für 100 Pfund weissstrahliges Roheisen. W. Ferrie's [3]) selbstcokender Hohofen ist zu Calderbank in Schottland ausgeführt und für rohe Steinkohlen berechnet. Der Ofen ist 83 engl. Fuss hoch, 18 Fuss im Kohlensack und 12·5 Fuss an der Gicht weit, und sein oberer Theil 20 Fuss von der Gicht abwärts, durch zwei rechtwinklige auf Bogen stehende Mauern in vier verticale Kammern getheilt. In den Wänden dieser Kammern sind circulirende Gas- und Luftcanäle angebracht, um in ihnen die Gichtgase des Ofens zu verbrennen und die Beschickung, bestehend aus Kohle, Eisenstein und Kalkstein, auf dem Wege von der Gicht bis zum Eintritte in den weiten Theil des Ofens zu erhitzen resp. zu vercoken. Nach Lowthian Bell war die Beschickung am unteren Ende der Kammern rothglühend und es wurde, gegen gewöhnliche Oefen, fast die Hälfte an Kohle

---

[1]) C. Aubel, das Rachette'sche System der Patent Normal- und Universalschachtöfen. Leipzig, E. H. Meyer 1863; Tunner, österreichischer Bericht über die Londoner Ausstellung von 1862. Wien 1863, 27. [2]) Büttgenbach, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1870. 401. [3]) Ferrie, Engineering 1871, June 414; Dingl. pol. J. CCI, 108.

erspart. Aehnlich ist R. Brown's [1]) Hohofen mit Vorwärmer, bei dem sich über der Gicht ein 25 bis 30 engl. Fuss hoher cylindrischer Schacht befindet, der mit Erz und Kalkstein gefüllt ist und durch den die brennenden Gichtgase hindurchgeführt werden. Aus ihm werden die erhitzten und zum Theil reducirten Erze portionenweise auf die Gicht des unteren weiteren Theiles des Ofens fallen gelassen, nachdem zuerst die Kohlengicht wie gewöhnlich gesetzt ist. Eine wichtige Neuerung ist Lürmann's [2]) Schlackenform für Cokehohöfen mit geschlossener Brust, da sie einen constanten Schlackenabfluss gestattet und dadurch auf Georgs-Marienhütte, bei Osnabrück, die vermehrte wirkliche Betriebszeit pro Jahr um 20 Tage, entsprechend einer Production von 14 000 bis 20 000 Ctr. Roheisen, erhöhte. Die mit Wasser gekühlte Form hat ein Auge von 3·5 bis 4·5 cm, und da keine Entweichung von Gasen und Wärme mit der Tümpelflamme mehr stattfinden kann, entsteht eine Brennstoffersparung und vermehrte Production. Diese steigerte sich auf Redenhütte in Oberschlesien wöchentlich von 2 800 auf 3 000 Ctr.; auf Friedenshütte von 2700 auf 3150 Ctr. pro Ofen.

Demnächst sind die Einrichtungen zum Abfangen der Gichtgase und zur gleichmässigen Vertheilung der Beschickung zu erwähnen. Bei allen kommt es darauf an, die im Ofen nicht mehr wirksamen Gase möglichst vollständig so zu sammeln, dass die Bedienung der Gicht in keiner Weise behindert wird. Es sind besonders drei verschiedene Principien zur Anwendung gekommen; nämlich die Entziehung der Gase aus der Mitte der Gicht durch einen eingehängten Cylinder, Trichter oder Glocke; dann die Entziehung an der Peripherie durch Abzugscanäle; endlich das Auffangen über der Gicht. Zu der ersten Classe gehören die Gasfänge von Cochrane [3]) zu Middelsborough, von Lloyd [4]), Faber-du-Faur, Parry, von Hoff u. A. [5]); dagegen zur zweiten die Apparate von Addenbrook und Millward und zum Theil Cochrane [6]); endlich zur letzten die Gasfänge von Thurley [7]), E. Langen [8]), Coingt [9]) u. A. m.

Die auf diese Weise abgezogenen Gichtgase dienen zuweilen zur Dampferzeugung; in der Regel jedoch zur Heizung der Heissluft-

---

[1]) Brown, Engineering 1871, June, 371; Dingl. pol. J. CCI, 114. [2]) Lürmann, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 4; Berggeist 1869, Nr. 37, 38. [3]) Cochrane, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1861, 407; Polyt. Centralbl. 1861, 266. [4]) Lloyd, London Journ. of arts 1861, July 37; Dingl. pol. J. CLXI. 353. [5]) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1864. 312; Wagn. Jahresber. 1864, 40. [6]) Cochrane, Revue univers. 1866, X, 69; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, 19, [7]) Thurley, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860, 158; Dingl. pol. J. CLVI, 194. [8]) E. Laugen, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862. 376; Wagn. Jahresber. 1867, 25. [9]) Coingt, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 258.

apparate. Diese sind jetzt ganz allgemein und statt der eisernen Röhren, in denen früher der Wind erhitzt und in denen die Temperatur des Schmelzpunktes des Bleies erreicht wurde, wie in den Calder und Wasseralfinger Apparaten mit horizontalen Röhren, von rundem oder elliptischem Querschnitt, den Hufeisen-, Pistolen- und Hängeröhrenapparaten, werden immer mehr die Oefen nach dem regenerativen Princip von Siemens angewendet. Es sind dieses aus feuerfesten Steinen mit durchbrochenen Mauern hergestellte Kammern, durch die erst die brennenden Gichtgase hindurchgehen, bis die Steine glühend sind, worauf der kalte Gebläsewind hindurchgeführt wird, um die aufgespeicherte Wärme wieder aufzunehmen. Diese Apparate wirken also alternirend, es gehören wenigstens, zwei zu jedem Ofen und die in ihnen erreichte Temperatur des Windes steigt über 700° C. Solche Constructionen sind die von Cowper [1], Siemens [2]) und Cochrane [3]. Bei Whitwell's Heissluftapparat circuliren Gase und Luft auf und nieder, in engen gemauerten Kammern, und erreicht letztere 750° C. Derselbe war in Wien durch instructive Modelle und Zeichnungen vertreten; er wurde zuerst zu Stockton-on-Tees angewendet und ist jetzt sehr verbreitet. Ausführliches findet sich in Anton Kerpely's Bericht über das Eisen auf der Wiener Ausstellung. Die Folge des heissen Windes war überall eine raschere Verbrennung des Brennstoffes, grössere Production und Kohlenersparung. Um den Oefen die Materialzufuhr zu erleichtern, werden jetzt vielfach pneumatische Gichtaufzüge benutzt [4]. Sehr zweckmässig ist der von J. Gjers [5] auf den Ayresome Iron works bei Middlesborough. Dieser kurze Ueberblick über die Verbesserungen der Schmelzapparate möge hier genügen und ist nur noch zu erwähnen, dass auch die Gebläsemaschinen ausserordentlich vervollkommnet wurden, in Bezug auf Menge und Pressung des gelieferten Windes.

Hohofenbetrieb.

Der Betrieb der Hohöfen hat in den letzten Decennien unleugbare Fortschritte gemacht, sowohl mit Bezug auf die Qualität als auch die Quantität der Production. Wenn die letztere vorzüglich durch Vergrösserung der Ofendimensionen vermehrt wurde, so erreichte man eine bessere Beschaffenheit des Productes durch zweckmässigere Gattirung und Beschickung. Es war das Streben der meisten Hütten sich eine möglichste Auswahl von Erzen zu verschaffen, wobei man sich

---

[1] Cowper, Engineering 1870, July, 12; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 132. [2] Siemens, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 191. [3] Cochrane, Mechanic's Magaz. 1870, Febr. 100. [4] H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1862, 181. [5] Gjers, Engineering 1872, May, 343.

auch nicht vor solchen scheute, die man früher verworfen hatte. Phosphorhaltige Rasenerze nehmen viele Hütten ganz gern in den Möller für Puddelroheisen, indem ein geringer Phosphorgehalt die Schweissbarkeit der Schienenpackete vermehrt, ohne auf die Festigkeit schädlich einzuwirken, und einem nicht unbedeutenden Gehalte an Schwefel hat man durch vermehrten Zuschlag von Kalk begegnen gelernt. Es ist überhaupt charakteristisch für die neuere Entwickelung des Hohofenbetriebes, dass man immer mehr bestrebt war basische, kalkreiche, Schlacken zu erzielen, je grösser die Production und die Windtemperatur wurde. Jetzt ist das oft in so hohem Grade der Fall, dass die Schlacken schon zu Pulver zerfallen, ehe sie noch ganz kalt sind. Gebrannter Kalk statt des Kalksteines, der zu Ougrée in Belgien und im Cleveland-Districte angewendet wird, ist sonst wenig in Gebrauch gekommen [1]), obgleich er eine Ersparniss an Brennstoff bewirken musste, die Lowthian Bell auf $^3/_4$ Centner pro Tonne Roheisen veranschlagt. Im Allgemeinen muss der Kalkzuschlag stark vermehrt werden, wenn man ein manganreiches Roheisen erzielen will [2]). Auch hat man neuerdings angefangen die Schlacken besser zu verwerthen. z. B. durch Granuliren [3]) auf rotirenden Tischen (Wood's Methode) oder Einlaufen in fliessendes Wasser (Siegerland, Osnabrück), um Material für künstliche Steine und als Strassenschotter zu gewinnen. Auch wird zu Osnabrück Schlackenwolle [4]) dargestellt durch Einblasen von Luft oder Dampf in die flüssige Schlacke. Diese feinfadige Wolle dient als schlechter Wärmeleiter zum Einpacken von Dampf- und Windleitungen und machte auf der Wiener Ausstellung Aufsehen.

Ueber die Schmelzbarkeit der Silicate hat C. Bischof [5]) Versuche gemacht und gefunden, dass in Gusseisenschmelzhitze $3\,FeO, SiO_2$ vollständig, $2\,FeO, SiO_2$ weniger leicht schmolz. In Stahlschmelzhitze wurden der Reihe nach flüssig $3\,CaO, SiO_2$; CaO, SiO_2; FeO, SiO_2; $3\,MgO, SiO_2$; $Al_2O_3, 3\,SiO_2$; durch Zusatz von Thonerde wurden die Eisen- und Kalksilicate schmelzbarer, indem sich Doppelverbindungen bildeten. Die Schlacken der französischen Hütten zu Givors, Pouzin und Terrenoire enthalten nach Ch. Mène [6]) 33 bis 44 SiO_2, 25 bis 45 CaO und 14 bis 30 Al_2O_3 und für gutes weisses Eisen bewährten sich solche von 38 SiO_2, 20 Al_2O_3 und 42 CaO, entsprechend der Formel $Al_2O_3, SiO_2 + 4\,CaO, SiO_2$. Dagegen bestehen die Schlacken der Holzkohlenöfen von Vordernberg nach Klein bei normalem Ofengange aus

1) L. Gruner, Annal. des mines 1871, XX, 325; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 444. 2) H. Caron, Revue univers. VIII, 124; Dingl. pol. J. CLXXI, 56. 3) Engineering 1874, Jan., 76. 4) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 4. 5) Bischof, Dingl. pol. J. CLXV, 378; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 440. 6) Ch. Mène, Compt. rend. LIV, 24; Polytechn. Centralbl. 1862, 825.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	S
45·72	5·57	21·73	7·84	7·32	7·52	0·11

und das Sauerstoffverhältniss der Basen zu SiO_2 ist in ihnen 15·1 : 23·7. Weiter unten werden noch einige Schlackenanalysen zugleich mit solchen von Roheisen angeführt werden.

Was das Brennmaterial betrifft, so legt man mehr und mehr darauf Werth, dass es möglichst rein und frei von Asche und Schwefel sei, weshalb die Kohlen jetzt vielfach vor der Vercokung erst gewaschen werden. Rohe Steinkohlen, die in Nordamerika, Süd-Wales und Schottland fast ausschliesslich angewendet werden, gaben bei Versuchen zu Königshütte ungünstige Resultate [1]), was wohl wesentlich an der Beschaffenheit der Kohlen und an unrichtiger Leitung des Versuches lag.

Ausser den gewöhnlichen Sorten von Roheisen, nämlich graues für Giesserei und weisses zum Puddeln, werden in neuester Zeit als Specialitäten dargestellt hochgraues, siliciumreiches Bessemer-Eisen und manganreiches Spiegeleisen mit hohem Kohlegehalt. Was das Bessemer-Roheisen betrifft, so wird es in grösster Menge zu Barrow und Workington in England aus dem berühmten Hämatit von Nordlancashire und Cumberland dargestellt [2]), mit einem mittleren Ausbringen von 56 bis 59 p. C. Als Zuschlag zu diesem reichen Erze dient ein reiner Kalkstein und ein armes thoniges Eisenerz von Antrim in Ireland mit 34 p. C. Al_2O_3, oder auch Steinmark, welches etwa 30 SiO_2, 30 Al_2O_3 und ebensoviel Fe_2O_3 enthält. Die dabei fallenden Schlacken enthalten 23 bis 27 SiO_2, 17 bis 20 Al_2O_3 und 49 bis 52 CaO. Das Cumberland-Hämatiteisen enthält bis 5 p. C. Mangan und 1·29 bis 1·92 Silicium, ausserdem etwas Titan. In Frankreich wird Bessemer-Eisen zu St. Louis, Givors und St. Etienne von Eisenglanz aus Elba und Magneteisen aus Algerien dargestellt und in Deutschland und Oesterreich meist aus geröstetem Spatheisenstein. Die folgenden Analysen von Bessemer-Roheisen sind a. von Workington in Cumberland, b. von St. Louis im südlichen Frankreich, c. von Hrádeck (Liptau) in Ungarn:

	αC	βC	Si	S	P	Mn
a.	—	3·303	1·309	0·016	0·006	0·720
b.	0·210	3·426	4·895	0·015	—	0·836
c.	0·500	3·356	2·710	—	—	2·340

und die zugleich mit c. gefallene Schlacke besteht aus:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	S
46·48	6·56	26·11	17·18	0·16	1·78	1·20

[1]) A. Erbreich, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 108. [2]) A. Grenier, Revue univers. 1867, 157; Wagn. Jahresber. 1868, 18.

Spiegeleisen wird meist aus Spatheisensteinen erblasen, welche einen hohen Gehalt an Mangan haben; doch werden dazu zu Schisshyttan in Schweden auch Magneteisensteine mit manganreichem Granat und Knebelit und im Ural eben solche mit Hausmannit verwendet; während zu Jauerburg in Krain eine künstliche Mischung von Eisenerz und Manganerz verschmolzen wird. Dieses letztere Verfahren versuchte L. Bell [1]) auf den Vorschlag von Caron zu Clarence-Hütte, so dass seine Beschickung 37·19 MnO_2 und 8·15 MnO enthielt. Von dem Mangan gingen 87·6 p. C. in die Schlacken und sein Roheisen hielt nur 1·75, 2·31 und 2·45 Mn, wahrscheinlich weil der Kalkzuschlag nicht genügend und die Mengung nicht vollständig war. Auch Forbes berichtete über die Darstellung des Spiegeleisens in Deutschland [2]). Um einen hohen Mangangehalt zu erzielen ist die innigste Berührung von Eisen und Mangan nothwendig, wie Gurlt schon früher gezeigt hat [3]), da ersteres leichter reducirt wird und vermittelnd auf die Reduction des letzteren einwirkt, die durch Kohle allein nur äusserst schwer erfolgt. Die natürlichen Eisenerze, wie Spatheisenstein und gewisse Brauneisensteine, die sich zur Darstellung von Spiegeleisen mit hohem Mangangehalte besonders eignen, enthalten Eisen und Mangan schon in so inniger Mengung, so sie durch ihren Contact sofort auf einander einwirken können. Während Eisenoxyd sich schon bei mässiger Rothglühhitze in Berührung mit Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltenden Gasen zu Metall reducirt, ist dieses bekanntlich bei dem Mangan nicht der Fall, welches sich aus seinen Oxyden durch Kohle nur in der höchsten, im Sefström'schen Ofen erzeugbaren, Temperaturen reduciren lässt. Ausserordentlich leicht geht aber diese Reduction von statten, wenn reguliniscbes Eisen vorhanden ist, welches bei innigster Berührung selber als Reductionsmittel auf das Mangan wirkt, wobei das gebildete Eisenoxydoxydul durch den vorhandenen Ueberschuss von Kohlenstoff sofort wieder in den metallischen Zustand zurückgeführt wird. Hierin liegt die ganz einfache Erklärung, warum es Bell in England und andere Eisenhüttenleute in Deutschland niemals erreichen konnten, durch blossen Zuschlag von Mangan zu der Beschickung ein an Mangan reiches Roheisen zu erblasen. Dagegen geht dieses sogleich, sobald eine innige künstliche Mengung der Mangan- und Eisenerze, die meist durch gelöschten Kalk zusammengebunden sind, oder ein eisenhaltiges Manganerz angewendet wurde, wie z. B. der Knebelit in Schweden, der ein Mangan-Eisenoxydulsilicat ist und neben 34·30 p. C. Manganoxydul noch 34·47 p. C. Eisenoxydul enthält. So gelingt es in Jauerburg über 30 p. C. Mangan in das Roheisen zu bringen und ein ganz neues Product, das Manganeisen oder Ferro-

[1]) Bell, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860. 227. [2]) Forbes, Journ. of the Iron and Steel Instit. 1872. Febr., 172; Dingl. pol. J. CCV, 220. [3]) Gurlt, Liebig u. Wöhler's Handwörterb. d. Chem., 2. Aufl., 1862, Art. Eisen.

mangan, im Hohofen darzustellen. Dieses ist von 20 p. C. an unmagnetisch und dadurch leicht zu erkennen. (Vergl. auch den weiter unten folgenden Aufsatz über Mangan).

Nachstehend folgen einige neuere Analysen von Spiegeleisen und zwar ist a. von St. Louis im südlichen Frankreich, erblasen aus manganreichen Erzen von Almeria und Murcia; b. von Schisshyttan und c. von Finbo in Schweden aus Magneteisenstein; d. und e. von Jauerburg in Krain, aus triassischem Brauneisenstein von Sava und beigemengtem Manganerz von Vigunsza; f. von Lölling in Steyermark und g. von Hrádek (Liptau) aus oberungarischem Spatheisenstein.

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	4·679	0·527	0·402	—	0·005	7·270
b.	3·800	—	0·254	0·029	0·010	20·350
c.	3·960	—	0·060	0·006	0·020	11·230
d.	4·500	—	1·130	0·090	Sp.	8·340
e.	4·750	—	0·590	0·080	Sp.	10·50
f.	3·850	0·370	0·320	—	0·050	3·12
g.	3·982	0·065	0·519	0·036	—	6·865

Hieran schliessen sich folgende Analysen von Manganeisen oder Ferromangan, welches im Holzkohlenofen zu Jauerburg im Grossen dargestellt wird:

	αC	Si	P	S	Mn	Cu
a.	5·31	0·09	0·16	Sp.	23·48	Sp.
b.	5·28	0·01	0·18	Sp.	28·70	Sp.

Zwei andere Proben von ebendaher hielten 5·33 αC mit 22·46 Mn und 5·27 αC mit 35·04 Mn und letzteres ist vielleicht die grösste Menge dieses Metalles, welche je in wirklichem Roheisen gefunden wurde.

Von weissstrahligem Puddeleisen finden sich nachstehende neuere Analysen; a. von Hüttenberg in Steyermark; b. von Hrádek in Ungarn; c. von Jauerburg; d. von Vulcanhütte bei Duisburg; e. von Ilsede bei Peine; f. von Luxemburg.

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Cu
a.	3·95	—	0·36	—	—	3·91	—
b.	2·574	0·442	0·833	0·030	—	6·187	0·210
c[1].	4·230	—	—	—	—	9·97	—
c[2].	4·150	—	—	—	—	8·13	—
d.	3·610	—	0·980	0·940	0·034	2·33	—
e.	1·170	—	0·133	2·895	0·101	4·144	—
f.	2·00	—	0·91	1·82	0·08	0·22	—

Von diesen Roheisensorten sind die beiden letzten besonders reich an Phosphor und sie werden daher auch immer zusammen mit anderem Roheisen verpuddelt.

Die Verschmelzung von reichen Puddel- und Schweissschlacken hat in letzter Zeit in England, am Rheine und in Schlesien bedeutend zugenommen, da sie ein sehr billiges Material sind. Auch in Oesterreich ist das Verfahren von Lang und Frei [1]) fortgesetzt worden. Die zerkleinerte Schlacke wird nach demselben mit Kohlenlösche in gelöschten Kalk eingebunden; zu Store, bei Cilli, wurden daraus Eisensorten erzielt, die 2·40 bis 5·14 α C, 0·40 bis 2·46 Si, 0·11 bis 0·32 P und Spuren von S und Mn enthielten.

Da viele der besten Eisenerze kupferhaltig sind, so schlug Kerpely [2]) ihre Entkupferung durch Behandeln mit Schwefelsäure vor; später nahm er jedoch die Entfernung des Kupfers im Ofen selbst vor durch Einblasen von Chloralkalien und gelang es dadurch einen grossen Theil als Chlorkupfer zu verflüchtigen. Auch von J. Niklès und C. Wintzer [3]) wird dieses Verfahren empfohlen.

Ueber die Gase, welche aus geschmolzenem Roheisen bei der Abkühlung entweichen, hat L. Cailletet [4]) Untersuchungen angestellt, welche folgende Zusammensetzung ergaben, a. bei grauem englischen und b. bei schwachgrauem Holzkohleneisen:

	H	CO	N
a.	33·70	57·90	8·40
b.	38·60	49·20	12·20

Der bedeutende Wasserstoffgehalt ist auffallend und wohl nur aus zersetztem Wasserdampfe herzuleiten.

Ueber Hohofengase sind in neuerer Zeit wenig Untersuchungen angestellt worden, obgleich sie solche in hohem Grade verdienen. Die unter P. Tunner's [5]) Leitung ausgeführten Untersuchungen der Holzkohlenöfen zu Eisenerz und St. Stefan, in Steyermark, umfassten Gasanalysen, Temperaturbestimmungen, Ermittelung der Gasspannung und Versuche über die fortschreitende Reduction der Eisenerze. Sie wurden die Veranlassung zu den in gleicher Richtung von L. Rinman und B. Fernquist [6]) ausgeführten Arbeiten an schwedischen Oefen. Diese geschahen unter den folgenden Verhältnissen. Der Ofen zu Hammarby bei Nora ist 42 Fuss hoch, 7·5 Fuss im Kohlensack und 5 Fuss in der Gicht weit, bläst mit drei Formen und Wind von 200° C. und 15 bis 17 Linien Quecksilber Pressung. Aus quarzigem Eisenglanz von 44 p. C. und Magneteisenstein von 50 bis 56 p. C. wird mit dolomitschem Kalkstein und

1) Lang und Frei, Mittheil. d. niederösterr. Gewerbe-Vereins 1861, 22; Kerpely, Bericht über die Wiener Ausstellung 1873, 54. 2) Kerpely, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 239. 3) Niklès und C. Wintzer, Deutsche Industrieztg. 1866, 376. 4) Cailletet, Compt. rend. LXI, 850; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 311. 5) Tunner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1860, 207; Dingl. pol. J. CLVI, 314; Polyt. Centralbl. 1860, 1272. 6) Rinman und Fernquist, Jern. Kontorets Annaler 1865; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 257 ff.

Holzkohlen ein halb weiss, halb graues Eisen erblasen. Zu Forssjö, in Södermanland, ist der Ofen 44 Fuss hoch, 7·5 Fuss im Kohlensack, 5·5 Fuss an der Gicht und 3·5 Fuss im Gestelle zwischen den zwei Formen weit, die 1·75 Fuss über dem Sohlstein liegen. Die Windtemperatur ist 170° C. und die Pressung 12 bis 13 Linien Quecksilber. Aus einem quarzigen Magneteisenstein wird mit Kalkzuschlag bei Holzkohlen halbirtes Roheisen erblasen. Endlich der Ofen zu Hasselfors, in Nerike, ist 35 Fuss hoch, 8 Fuss im Kohlensack, 5 Fuss an der Gicht und in dem ovalen Gestelle 2·5 Fuss und 3 Fuss weit. Er bläst mit drei Formen und Wind von 200° C. und 10·5 Linien Pressung. Aus quarzigem Eisenglanz und Magneteisenstein und mit Zuschlag von mangan- und kalkhaltigen Erzen wird weisses Roheisen erzeugt. Sämmtliche Oefen sind mit Gasableitung versehen und die Gase werden zum Heizen der Röstöfen verwendet. Die Untersuchungen geschahen nach dem von Tunner angewendeten Verfahren, und 100 Volumina trockener Gase, abgefangen in den nachstehend in Fussen angegebenen Tiefen unterhalb der Gicht, hatten folgende Zusammensetzung:

Hammarby 1862.

Fuss	0·0	6·0	10· (Mitte)	10· (Rand)	14·0	16.0	40·0
CO_2	13·2	14·7	14·0	12·4	8·1	11·9	0·5
CO	22·7	23·8	22·4	23·1	29·5	22·7	37·6
H	7·5	5·5	4·9	8·9	6·1	4·5	1·7
CH_4	1·5	1·5	1·2	1·9	1·1	2·3	—
N	55·1	54·5	57·5	53·7	55·2	58·6	60·2

Forssjö 1863.

Fuss	4·5	8·7	13·0	16·0	17·5	21·0	25·2	29·8	33·8	42·0
CO_2	10·8	9·1	10·1	8·8	6·5	6·3	2·9	2·2	3·2	1·4
CO	25·7	23·1	26·7	27·3	31·6	28·7	34·9	33·7	32·0	36·7
H	7·7	6·6	4·8	4·6	2·8	5·0	1·0	2·0	2·4	1·6
CH_4	0·5	—	1·0	—	—	—	—	—	—	—
N	55·2	61·2	57·4	59·3	59·1	60·0	61·2	62·1	62·1	60·3

Hasselfors 1864.

Fuss	2·0	6·0	10·0	22·4	30·1	35·0
CO_2	11·7	14·5	8·3	3·5	4·1	1·4
CO	24·5	23·0	28·4	31·8	31·4	35·9
H	4·7	5·7	3·0	2·6	1·6	1·9
CH_4	0·5	1·0	0·4	—	—	—
N	58·6	55·8	59·9	62·1	62·9	20·8

In den vorstehenden Analysen rührt der geringe Gehalt der Gase an Kohlenwasserstoff aus den Holzkohlen her und er verschwindet bei zunehmender Tiefe. Auffallend ist das Fehlen von Cyan, welches von Bunsen und Playfair zuerst in den Gasen des Ofens zu Alfreton in

Derbyshire nachgewiesen wurde und welches sich in jedem Hohofen in der untersten Zone bildet. Das Cyankalium findet sich häufiger in den Mauerfugen von Oefen niedergeschlagen und wurde schon 1835 von Dawes, neuerdings wieder von R. F. Smith [1]) in einem schottischen mit rohen Steinkohlen betriebenen Ofen entdeckt. Das ausgeschiedene Salz bestand aus 47·75 Cyankalium, 21·45 cyansaurem Kalium und verschiedenen Verbindungen von Kalium mit Chlor, Schwefel und Kohlensäure. Auch von Siegfried Stein in Bonn wurden Cyanverbindungen vor längerer Zeit bei den Coke-Hohöfen der Niederrheinischen Hütte bei Duisburg beobachtet und er ist augenblicklich mit einer Arbeit beschäftigt, das Cyan direct aus C und N darzustellen. Der aus der Gicht mit den Gasen entweichende Rauch enthält häufig Salze, und G. Leuchs [2]) wies darin Jod nach, in 1000 Thln. von den Oefen zu Rosenberg 0·034, Komotau in Böhmen 0·042 und Creutzthal bei Siegen 0·146. Die löslichen Salze des Rosenberger Ofens enthielten in 100 Thln. $Ca\,Cl_2$ 51·41, $K\,Cl$ 26·90, $N\,H_4\,Cl$ 17·70, $Mg\,Cl_2$ 1·50, $Na\,Cl$ 0·49, $Fe\,J_2$ 1·09 und Spuren von Zink und Schwefelsäure. Vergl. auch S. 137 d. Berichtes.

Bei gewissen Eisensorten, namentlich beim Spiegeleisen, zeigen sich zuweilen während des Erkaltens an der Oberfläche Ausscheidungen, sogenannte Narben, die sich wie Würmer bewegen. Sie wurden nach R. Richter zu Eberstein in Kärnthen wesentlich aus Siliciummangan mit etwas Schwefelmangan und Schwefeleisen bestehend gefunden und auf Sayner-Hütte entstanden sie nach Fr. Muck [3]) durch Ausstossung und Oxydation von Verbindungen, die ebenfalls aus Mangan, Silicium, Schwefel und Phosphor bestehen und im oxydirten Zustande 29 bis 49 p. C. Kieselsäure, Eisenoxydul, Manganoxydul und etwas Schwefel und Phosphor enthalten.

Zur Aufklärung der Theorie des Hohofenprocesses sind neuerdings Beobachtungen gemacht worden, die zeigen, dass die Reduction der Eisenerze erst dicht über den Formen beendet ist und dass die Kohlenstoffaufnahme daselbst in überraschend kurzer Zeit erfolgen muss, was nur durch die energische Wirkung von Cyan zu erklären ist. Diese von Tunner, Bell, Akerman und Anderen beobachtete Thatsache wird auch von Schimmelbusch [4]) bestätigt, der zu Hochdahl, bei Düsseldorf, fand, dass der Kalkstein 2 bis 3 Fuss über den Formen noch die Hälfte seiner Kohlensäure besass, während schwer reducirbare Erze, wie Eisenglanz, Rotheisenstein, Frischschlacke, daselbst noch fast unverändert waren. Für die Theorie der Reduction sind auch Gruner's [5]) Beobachtungen über die Spaltung des Kohlenoxydes unter dem combinirten

[1]) Smith, Chem. News 1865, Nro. 271, 62; Wagn. Jahresber. 1865, 53. [2]) Leuchs, Journ. f. prakt. Chemie 1868, 186. [3]) Muck, Journ. f. prakt. Chem. XCVI, 385; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 226. [4]) Schimmelbusch, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. X, 235. [5]) Gruner, Compt. rend. LXXXIII, 28.

Einflusse des Eisenoxydes und metallischen Eisens von Wichtigkeit. Lowthian Bell hatte schon gefunden, dass Eisenerze sich bei 300 bis 400° C. in einem Strome von Kohlenoxyd theilweise reduciren, dabei aber einen sehr fein vertheilten flockigen Kohlenstoff absetzen. Gruner untersuchte diesen Vorgang näher und fand, dass er auf Spaltung des Kohlenoxyds bei gleichzeitiger Einwirkung von Eisen und Eisenoxydul beruhe, indem 2 Mol. Kohlenoxyd sich in 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Kohlenstoff umsetzen; das Eisen fixirt den Kohlenstoff. Die Reaction ist: $3\,FeO + CO = Fe_3O_4 + C$ und $Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$. Der abgeschiedene Kohlenstoff ist graphitartig und enthält 5 bis 7 p. C. Eisen, und da sein Absatz in innigster Mengung mit dem Eisenerze schon in den oberen Ofentheilen stattfindet, so muss dadurch die vollständige Reduction wesentlich erleichtert werden.

Eigenschaften und Constitution des Roheisens.

Die schon früher von Gurlt nachgewiesene, später von Percy geläugnete Zersetzbarkeit sehr kohlenstoffreichen Roheisens, unter Abscheidung einer niederen Kohlungsstufe und von Graphit, allein durch starke Erhitzung, wird bestätigt durch das gewöhnliche Verfahren bei dem Geschützgusse zu Spandau [1]). Das dort verschmolzene Roheisen wird auf der SaynerHütte mit Holzkohlen aus den Braun- und Spatheisensteinen von Horhausen erblasen. Es ist halbirt und enthält nahe an 3 p. C. chemisch gebundenen Kohlenstoff, α C. Durch Umschmelzen im Flammofen und anhaltendes Erhitzen mit möglichst wenig oxydirender Flamme wird es in graues Roheisen umgewandelt, welches nur 0·125 bis 0·130 p. C. α C gelöst, dagegen den Ueberschuss als β C oder Graphit ausgeschieden enthält und so weich und zähe ist, dass es sich beim Schiessen in einem Controlgeschützrohre ausbuchtete, während sich bei einem anderen nach 80 Schuss der Seelendurchmesser von 4·54 Zoll um 0·025 Zoll erweitert hatte. Dass die Abscheidung des β C aus dem aufgelösten Zustande aber auch durch Substitution von Silicium, Schwefel, Phosphor und Arsen für α C geschehen kann, wie schon Karsten und Gurlt nachgewiesen hatten, wird von Frémy [2]) bestätigt.

Ueber die von flüssigem Roheisen aufgelösten Gase (vergl. die vorstehenden Untersuchungen von L. Cailletet), welche nach Deville wesentlich aus Kohlenoxyd bestehen und beim Erkalten das Steigen und Spratzen des Gusseisens und Stahls veranlassen, glaubt H. Caron [3]) zu dem Resultate gelangt zu sein, dass diese Metalle, wenn in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenoxyd geschmolzen, gar nicht steigen,

[1]) Kalle, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 173. [2]) Frémy, Répert. de chim. appliq. II, 311; Compt. rend. LI, 567; Dingl. pol. J. CLVIII, 209. [3]) Caron, Compt. rend. LXX, 1263; Wagn. Jahresber. 1870, 26.

also überhaupt kein Gas absorbirt haben; dass das Steigen vielmehr auf einer Reaction von Eisenoxyden auf den Kohlenstoff, unter Bildung von Kohlenoxyd, bewirkt werde. Dagegen fand John Parry [1]) bei Prüfung von Graham's Angabe, dass graues Roheisen Wasserstoff und Kohlenoxyd aufzulösen vermöge, dass es, bei gänzlichem Abschlusse der Luft geschmolzen, allerdings sein zwanzigfaches Volum Wasserstoff absorbiren könne, der beim Erhitzen im Vacuum wieder entweicht, ebenso wie beim Erkalten. Dasselbe Verhalten findet bei Kohlenoxyd und gewissen metallischen Dämpfen, wie denen von Zink, Cadmium und Wismuth, statt. Hierdurch finden also Cailletet's Untersuchungen ihre Bestätigung.

Obgleich das Roheisen im reinsten Zustande nur aus Eisen und Kohlenstoff besteht, von dem ein Theil als α C chemisch gebunden, der andere als β C oder Graphit mechanisch beigemengt ist, so ist in Folge der Darstellungsweise im Hohofen aus einer Beschickung, die immer Kieselsäure, Thonerde und Kalk, meist auch noch andere Körper enthält, nicht zu vermeiden, dass auch diese abgeschieden und in das Roheisen übergeführt werden. Von denselben treten das Mangan und Kupfer an die Stelle des Eisens, während der Kohlenstoff durch viele andere elektronegative Körper vertreten, und wenn er schon vorher als α C in der Verbindung vorhanden war, als β C ausgeschieden wird. Zu diesen letzteren gehören namentlich Silicium, Arsen, Phosphor, Schwefel, Chrom, Wolfram, Vanadin, Titan, Zinn und vielleicht auch Stickstoff. In den folgenden Zeilen soll ihre Einwirkung auf die Beschaffenheit des Roheisens kurz besprochen werden.

Mangan. Es wurde schon oben (S. 775) angeführt, dass das Manganroheisen von Jauerburg bis zu mehr als 35 Mangan enthalten kann bei Gegenwart von 5·27 p. C. α C und dass das Eisen schon bei einem Mangangehalte von unter 20 p. C. seinen Magnetismus ganz und gar eingebüsst hat. Auch die Structur ist nicht mehr krystallinisch oder strahlig, sondern vollkommen dicht und der Bruch gleicht ganz und gar dem einer Nickelspeise. Ein sogenanntes Ferromangan a., das aber wohl nicht im Hohofen dargestellt worden, enthielt nach Darmstadt [2]), und Spiegeleisen von Theresienthal in Böhmen, b., nach Richter:

	Fe	Mn	α C	Si	P	Ca
a.	73·474	21·064	4·805	0·059	0·109	0·175
b.	—	22·183	2·311	0·732	—	—

und das künstlich in Tiegeln oder Flammöfen nach den Verfahren von Bessemer, Henderson und Prieger dargestellte Ferromangan [3])

[1]) Parry, Engineering 1874, May, 341. [2]) Darmstadt, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, 116. [3]) Vergl. auch den Aufsatz über Mangan S. 848.

enthält nach F. Kohn[1]) 30 p. C. Mangan in Henderson's und 60 p. C. in Prieger's Legirung, dabei aber stets α-Kohlenstoff.

Silicium. Eine Verbindung von Eisen und Silicium wurde von Caron[2]) direct durch Zusammenschmelzen beider dargestellt. Dieses Siliciumeisen bestand aus 90·66 Eisen, 9·34 Silicium und einer Spur Kohlenstoff und bildete eine sehr harte silberweisse Legirung. Auch H. Hahn[3]) stellte Siliciumeisen künstlich dar auf drei Wegen; nämlich durch Zusammenschmelzen von Gussstahl, Kieselfluornatrium, Zink und Kochsalz; dann ebenso mit Eisenchlorür-Natrium, Silicium, Natrium und Flussspath; endlich durch Vereinigung von Eisenchlorür-Chlornatrium, Kieselfluornatrium und Natrium. Es wurden in allen Fällen metallische Könige erhalten, die, wenn in schwachen Säuren aufgelöst, im Rückstande Verbindungen liessen, die aus 79·24 p. C. Eisen und 20·16 p. C. Silicium = Fe_2Si und aus 68·35 p. C. Eisen und 30·50 p. C. Silicium bestanden. Dass Silicium ein häufiger Bestandtheil des Roheisens sei, war seit lange bekannt, doch wusste man nicht, dass es auch in einem graphitartigen Zustande darin vorkomme, bis R. Richter[4]) Blättchen oder Schuppen von Silicium als Rückstand beim Auflösen von grauem Roheisen von Gradaz in Krain fand. Diese Beobachtung wurde bei steyerischem Roheisen von Max Buchner bestätigt. Zur Untersuchung des Einflusses von Silicium auf Roheisen stellte G. Hochstetter solches dar mit einem Gehalte von 8 bis 13·78 p. C., auch fand er davon in grauem Eisen von Dowlais 7·46 und in hellgrauem aus Woolwich-Arsenal 8·2 p. C., ebenso wurde auf Vorwärtshütte, bei Waldenburg in Schlesien, aus einer sehr kieselsäurereichen Beschickung ein Roheisen mit über 7 p. C. Silicium erhalten. Auch R. Fresenius[5]) wies in einem sogenannten schwarzen Roheisen neben 0·086 α-Kohlenstoff und 2·171 β-Kohlenstoff noch 3·265 Silicium nach, ebenso A. Streng in einem grauen Holzkohleneisen von Lerbach[6]) 5·5 p. C., während die gleichzeitig gefallene glasige, graue Schlacke 48·95 Kieselsäure, 10·51 Thonerde, 25·03 Kalk, 8·62 Magnesia, 1·62 Eisenoxyd und 0·57 Schwefel enthielt. S. Jordan[7]) studirte die Bedingungen, unter denen ein siliciumreiches Roheisen erzeugt werden kann und fand, dass dazu eine an Kieselsäure und Thonerde reiche Beschickung und ein langsamer und heisser Ofengang erforderlich sei, wodurch es gelingt bis 8 p. C. Si in das Roheisen zu bringen, das eine um so hellere Farbe und grösseres, rauhes Korn im Bruche erhält, je mehr es Silicium aufgenommen hat.

---

[1]) Kohn, Engineering 1870, Septbr. 194; Wagn. Jahresber. 1871, 27. [2]) Caron, Compt. rend. LXVI, 873. [3]) Hahn, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV, 57; Wagn. Jahresber. 1864, 33. [4]) Richter, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 320. [5]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1865, 69. [6]) A. Streng, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 89. [7]) Jordan, Compt. rend. 76, 1086; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1873, 345.

Gestützt auf die Beobachtungen von Richter und Buchner glaubte Phipson [1]) annehmen zu dürfen, dass ähnlich wie der Kohlenstoff auch das Silicium in zwei Modificationen α, und β, im Roheisen vorkomme. Er fand, dass beim Auflösen von siliciumreichem Roheisen in Königswasser das α-Silicium in Lösung geht, während β-Silicium im Rückstande bleibt und nach seiner Meinung ist nur solches Roheisen zu Bessemerstahl tauglich, in dem möglichst viel β-Silicium enthalten ist. Er untersuchte drei Roheisensorten, welche enthielten an:

	α C	β C	α Si	β Si
a.	0·30	3·06	0·98	3·22
b.	0·40	2·50	1·81	2·15
c.	0·32	2·80	2·60	1·63

und fand, dass a. einen ziemlich guten, b. einen sehr schlechten und harten und c. einen gar nicht zu verarbeitenden Bessemerstahl gegeben hatte. Buchner [2]) versuchte die Trennung beider Modificationen nach Phipson's Angabe in steyerischem Eisen und erhielt, von a. grauem, b. grauem und c. Spiegeleisen:

	α Si	β Si	Zusammen
a.	0·08	1·40	1·48
b.	0·07	0·58	0·65
c.	0·12	0·22	0·32

Dagegen ist G. J. Snellers [3]) zu dem Resultate gekommen, dass eine Modification β-Silicium in grauem Roheisen nicht vorkomme, sondern nur α-Silicium, welches die Ursache der Ausscheidung von Graphit, β-Kohlenstoff, sei, der übrigens nur aus reinem Kohlenstoff bestehe. Ebenso untersuchte H. E. Morton [4]) siliciumreiches graues Bessemer- und weisses Roheisen auf den Gehalt an β-Silicium, welches nicht aufzufinden war. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Siliciumfrage bei Roheisen noch nicht genügend gelöst ist, obwohl die Existenz von zwei Modificationen, wenigstens in gewissen Eisensorten, wahrscheinlich ist.

Arsen. Nicht oft findet sich diese Substanz im Roheisen, doch hat Berthier in solchem aus Algier bis 9·8 p. C. gefunden und auch Mitteregger [5]) wies es neuerdings in Kärnthner Eisen nach. Er fand in lichtgrauem Roheisen a., in weissem mit Graphitausscheidung b., und in weissstrahligem Eisen c.:

---

[1]) Phipson, Compt. rend. LX,. 1030; Dingl. pol. J. CLXXVII, 338.
[2]) Buchner, Steyermärk. Industrie- u. Gewerbebl. 1865, Nro. 27; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 322. [3]) Snellers, Engineering 1870, Septbr., 194; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 830. [4]) Morton, Engineering 1874, May, 363.
[5]) Mitteregger, Kärnthnerische Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1873, 10.

	As	αC	βC	Si	P	Mn
a.	1·012	0·955	1·300	0·648	0·440	0·722
b.	1.290	1·555	0·800	0·015	0·015	0·759
c.	1·698	1·925	0·550	1·698	0·041	2·020

und glaubte eine Proportionalität zwischen α-Kohlenstoff und Arsen zu entdecken, während Silicium im Verhältniss abnimmt.

Titan. E. Riley [1]) untersuchte verschiedene Eisensorten, die aus einem Eisenerze mit 3·51 Titansäuregehalt erblasen waren, und fand in a. und b., grauem, und c., weissem Roheisen:

	Ti	α + βC	Si	P	S
a.	1·150	3·31	1·86	0·076	0·071
b.	0·710	3·18	3·28	0·062	0·058
c.	0·470	3·11	3·55	0·093	0·112

Er glaubt, dass das Titan im metallischen Zustande vorhanden sei und das Mangan vertrete. Dagegen gelang es D. Forbes (s. Eisenerze) aus bedeutend titansäurereicheren Erzen nur 0·03 Titan in das Roheisen zu bringen.

Vanadin. Riley [2]) fand auch in einem Roheisen von Westbury in Wiltshire, das aus oolithischen Erzen erblasen war, im Rückstande beim Auflösen Vanadin. Auch findet sich stets etwas davon in dem Roheisen, welches aus den Erzen des Taberg in Schweden dargestellt wird.

Wolfram. Dieses Metall wurde von P. Le Guen [3]) künstlich in Roheisen gebracht, indem er im Arsenal zu Brest reducirtes Wolframerz mit Roheisen im Cupolofen zusammenschmolz, wobei es ihm gelang, 8·84 p. C. Wo in die Legirung zu bringen und soll das Roheisen durch diesen Zusatz eine grosse Festigkeit erhalten haben. (Vergl. auch den Aufsatz Wolfram).

Chrom. Da manche Magnet- und Brauneisensteine etwas Chrom enthalten, so ist es nicht befremdend, dass dieses Metall gleichfalls im Hohofen reducirt und mit in das Roheisen übergeführt wird. Es folgen einige Analysen, welche diesen Körper nachweisen. a. Roheisen von St. Stefan bei Eisenerz aus chromhaltigem Thoneisenstein; b. graues von Choindez in der Schweiz nach Fellenberg [4]); c. mit Holzkohlen aus Magneteisenstein erblasen von Medellin in Antioquia, Südamerika, weiss, kleinblätterig, sehr hart, Vol.-Gew. 7·45, nach Boussingault [5]); d. aus Brauneisenstein mit 7·15 Cr_2O_3 erblasen, nach Winkler [6]).

---

[1]) Riley, Mining and smelting magaz. IV, Nro. 22, 193; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 11. [2]) Riley. Chem. soc. J. 1864, Jan., 21; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 236. [3]) Le Guen, Compt. rend. LXVII, 967; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 220. [4]) Fellenberg, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 194. [5]) Boussingault, Compt. rend. LXVI, 873. [6]) Winkler, Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt zu Wien. 1864, Nro. 1, 142.

	Cr	αC	βC	Si	Va
a.	2·21 bis 3·46	—	—	—	—
b.	0·165	0·855	3·105	1·071	0·091
c.	1·95	4·40	0·0	0·75	Spur
d.	2·37	—	4·9		—

Das aus d. dargestellte Schmiedeeisen hielt 2·25 und aus b. 0·018 p. C. Chrom, was beweisen würde, dass dieses Metall, ähnlich wie Kupfer, der Oxydation sehr gut widersteht.

Zinn. Zinnhaltige Eisenverbindungen finden sich nicht selten in den Eisensauen oder Härtlingen der Zinnschmelzöfen; so beobachtete Plattner reguläre Octaëder in gestrickter Form von Altenberg, Vol.-Gew. 7·6, zusammengesetzt nach der Formel $Sn_9 + Fe_4C$ [1]. B. Eyferth [2]) stellte eine leicht schmelzbare Eisenzinnlegirung dar, indem er in geschmolzenes graues Roheisen 25 Procent Zinn einrührte, wobei sich aller gelöster Kohlenstoff als Graphit und das Silicium in Flocken von weisser Kieselerde abschied, was beweist, dass das Zinn eine wirkliche chemische Verbindung des Kohlenstoffs und Siliciums mit dem Eisen und nicht ein mechanisches Gemenge derselben zersetzte (s. weiter unten).

Phosphor. Aehnlich wie für Kohlenstoff und Silicium glaubte H. Struve [3]) auch die Existenz zweier Modificationen des Phosphors im Roheisen zu finden, in Folge des verschiedenen Verhaltens beim Auflösen in Salzsäure, indem sich ein Theil als Phosphorwasserstoff entbindet, während eine Verbindung von Phosphoreisen ungelöst bleibt. Auch E. Sidot [4]) stellte künstliches Phosphoreisen dar. Es hatte das Aussehen des Roheisens und enthielt 1 cm lange, quadratische Prismen, welche magnetisch, stahlgrau, oft bunt angelaufen waren und grosse Härte besassen. Sie hatten die Zusammensetzung von Fe_4P, indem 87·3 Fe und 12·4 P gefunden und 87·9 Fe und 12·1 P berechnet wurden.

Stickstoff. F. C. Calvert [5]) behandelte ein graues Roheisen, das 2·9 p. C. Kohlenstoff und 0·79 p. C. Stickstoff enthalten sollte, mit Essigsäure und erhielt im Rückstande eine Substanz, die er für Fe_6C_4 hielt. Die Analyse ergab:

---

[1]) Gurlt, Pyrogenete künstliche Mineralien, Freiberg 1857, 39. [2]) Eyferth, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1861, 142; polytechn. Centralbl. 1861, 736. [3]) Struve, Bull. de l'acad. de St. Petersbourg 1860, Nro. 423; Journ. f. prakt. Chem. LXXIX, 321. [4]) Sidot, Compt. rend. LXXIV, 1425; Wagn. Jahresber. 1872, 29. [5]) Calvert, Compt. rend. LII, 1315; Dingl. pol. J. CLXI, 436.

N	C	Si	S	P	Fe
2·590	11·020	6·070	0·096	0·059	79·960

Nach den Untersuchungen von Rammelsberg (s. oben) rührt jedoch der Stickstoff aus der Luft her und ist ursprünglich nicht im Roheisen vorhanden.

Kohlenstoff. Nachfolgend stehen einige neuere Analysen von verschiedenen Roheisensorten, die über die Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff Aufschluss zu geben geeignet sind. Man vergleiche auch die weiter oben beim Hohofenbetriebe mitgetheilten. Von Holzkohlen - Roheisen folgen zunächst einige weisse Sorten und zwar Spiegeleisen a. von Sayner - Hütte aus Spatheisenstein von Horhausen [1]; b. von Boros - Sebes aus oberungarischem Spatheisenstein; c. von Sava in Krain nach v. Lill und Sturm [2]; d. aus Franklinit von Newark in New Jersey, Nordamerika; e. von Müsen aus Spatheisenstein des Stahlberges nach Fresenius [3]; f. von Hammerhütte und g. von Hochdahl in Rheinpreussen; die beiden letzten mit Coke erblasen, nach David Forbes [4]).

	αC	βC	Si	P	S	Cu	Mn	Fe
a.	4·24	—	0·43	—	0·01	—	0·14	nicht best.
b.	4·20	—	—	—	Spur	Spur	3·34	do.
c.	4·13	—	0·42	0·127	0·02	Spur	4·273	91·08
d.	6·90	—	0·100	—	0·137	—	11·500	81·363
e.	4·323	—	0·997	0·059	0·014	0·066	10·707	82·860
f.	4·129	—	0·458	—	0·015	0·291	8·706	85·929
g.	5·04	—	0·41	—	0·08	0·16	7·57	86·74

Von weissem und weissstrahligem Eisen, das zu Vordernberg bei heissem Winde und Holzkohlen aus Spatheisenstein erblasen ist, liegen von M. Buchner [5]) 36 Bestimmungen des Kohlenstoffs und Siliciums vor, und zwar variirte α-Kohlenstoff zwischen 3·78 und 4·40 und Silicium von 0·01 bis 0·21 p. C. Nach A. Streng enthielten zwei Proben von weissem Holzkohleneisen a. und b. von Rothehütte am Harz:

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	4·382	0·534	0·526	0·069	0·064	0·374
b.	1·750	0·770	0·939	0·429	0·261	0·166

[1]) Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1864. XII, 162. [2]) v. Lill u. Sturm, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, 371. [3]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863, 40. [4]) Forbes, Journ. of the iron and steel instit. 1872 Febr., 172. [5]) Buchner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 4; Dingl. pol. J. CLXXVI, 374; Wagn. Jahresber. 1865, 56.

Lichtgraues Roheisen bei Holzkohlen aus Roth- und Brauneisenstein erblasen, folgt a. b. c. nach W. Köhler [1]) und eben solches nach A. Streng [2]) d. von ebendaher und e. von Alexishütte bei Lingen:

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	1·08	2·33	1·97	0·34	0·002	0·21
b.	2·10	1·86	0·99	0·29	0·006	—
c.	1·81	1·86	2·56	—	0·013	—
d.	0·838	3·575	2·301	0·602	0·002	0·374
e.	0·324	3·307	0·892	0·725	0·316	1·563

Endlich von schwarzgrauem Roheisen sind die folgenden Analysen anzuführen. Von Blansko in Mähren, mit Coke erblasen, nach v. Gohren [3]), a. grobkörnig; b. feinkörnig; c. grobkörnig, etwas schaumig; d. aus besten Erzen bei Wind von 187 bis 200° C. und e. aus kieselreichster Beschickung erblasen; f. und g. ist graues Roheisen von Königshütte in Oberschlesien mit rohen Steinkohlen dargestellt nach A. Erbreich [4]); endlich h. und i. sind Bessemer-Roheisen von Neuberg nach v. Lill und Sturm.

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Cu
a.	0·640	2·860	0·867	0·327	Spur	—	—
b.	1·230	2·640	2·096	0·510	Spur	—	—
c.	0·520	3·080	1·193	0·790	0·034	—	—
d.	0·741	2·568	2·217	0·144	Spur	—	—
e.	0·291	2·453	1·491	0·473	Spur	—	—
f.	0·420	2·280	4·017	—	0·071	—	—
g.	0·510	2·450	4·568	0·442	Spur	1·900	—
h.	0·67	3·45	1·02	0·04	0·02	3·26	0·06
i.	0·74	3·44	1·25	0·04	Spur	2·82	0·06

Ein Blick auf die vorstehenden Analysen zeigt, dass der Kohlenstoffgehalt darin variirt und zwar ist in dem manganreichen Spiegeleisen der α-Kohlenstoff am grössten; in dem weissen und strahligen Eisen tritt neben dem verminderten α-Kohlenstoff schon β-Kohlenstoff auf, welcher im grauen das Uebergewicht erhält. Die Summe von α-Kohlenstoff + β-Kohlenstoff stellt sich bei Spiegeleisen zwischen 3 und 4 p. C. mit Ausnahme des Franklinit-Roheisens, das einen auffallend hohen Kohlenstoffgehalt hat; bei dem weissen Eisen ist sie zwischen 3 und 4 p. C. mit Ausnahme des weissen Eisens a. von Rothehütte, das mit 5·916 einen zu hohen und b. von Rothehütte, sowie e. und f. von Ilsede und Luxemburg (s. Hohofenbetrieb), die einen sehr geringen

---

[1]) W. Köhler, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 208. [2]) A. Streng Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1861, 348. [3]) v. Gohren, Chem. Centralbl. 18.., 638. [4]) Erbreich, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen XI, 301.

Kohlenstoffgehalt haben und von übersetztem Gange herrühren; bei dem grauen Roheisen endlich hält sich die Summe gleichfalls zwischen 3 und 4 p. C.

Wären Eisen und Kohlenstoff im Roheisen als Gemenge und nicht chemische Verbindung vorhanden, so müssten häufig solche Sorten vorkommen, die einen viel höheren Kohlenstoffgehalt, z. B. 8 bis 12 p. C., besässen; da aber der Kohlenstoff eine Maximalgrenze hat, so muss nothwendig das Eisen eine Grenze der Sättigung mit Kohlenstoff besitzen, von dem es dann nicht mehr aufzunehmen vermag. Der im Eisen vorhandene β-Kohlenstoff oder Graphit ist niemals direct aus dem Kohlenstoffe des Brennmaterials, sondern immer durch Vermittelung des Eisens aus Kohlenstoffeisen, durch Zersetzung desselben entstanden. Es müssen daher im Roheisen nothwendig ein oder mehrere Kohle-Eisen-Verbindungen vorhanden sein, welche genau festzustellen nicht so schwer sein würde, wenn es möglich wäre, reines Roheisen darzustellen, das nur aus Eisen und Kohlenstoff bestände. Die weiter oben angeführten anderen Körper verdunkeln aber die Rolle, welche der Kohlenstoff in diesen Verbindungen spielt, da man nicht mit Bestimmtheit nachweisen kann, ob und in welchen Verhältnissen die elektropositiven Substanzen das Eisen und die elektronegativen den Kohlenstoff vertreten. Aus dem oben Mitgetheilten geht hervor, dass es Verbindungen von Fe_2Si, Fe_4Si, Fe_2P, Fe_4P giebt, ebenso kennt man solche von Fe_2S, Fe_4S und Fe_8S, doch welche von ihnen in jedem Falle neben den Kohle-Eisen-Verbindungen vorhanden sei, ist nur hypothetisch aufzustellen. Es ist einleuchtend, dass davon ganz wesentlich die Proportion zwischen Eisen und Kohlenstoff beeinflusst wird.

Bei Betrachtung dieser Proportion muss man sich auch der Bildungsweise des Roheisens im Hohofen erinnern. Mit einem Theile des aus dem Eisenoxyde regulinisch abgeschiedenen Metalles vereinigen sich Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w., während der grösste Theil desselben Kohlenstoff aufnimmt, bis es den Sättigungsgrad erreicht hat. Ehe dieses geschehen, muss das Metall durch die Stadien niedrigerer Verbindungsstufen hindurchgegangen sein, und wenn es in einem solchen vor die Formen kommt und geschmolzen wird, so entsteht nothwendig ein ungaares, kohlenstoffarmes, weisses oder auch graues Roheisen. Das erstere ist z. B. der Fall bei übersetztem Gange, wie zu Ilsede und Luxemburg; das letztere tritt ein bei abnormem Ofengange, bei dem zwar hohe Ofentemperatur, aber eine ungenügende Vorbereitung, in Folge von Betriebsstörungen, Kippen der Gichten u. s. w. stattgefunden hat, wie bei dem mit rohen Steinkohlen erblasenen grauen Roheisen f. und g. von Königshütte und dem weiter unten zu erwähnenden, ungaaren, krystallisirten Eisen von Freisenbrucher Hütte. Hat dagegen das Eisen Gelegenheit hinreichende Zeit im Ofen

zu verweilen, ehe es zur Schmelzung kommt, so nähert es sich mehr und mehr seiner Sättigung mit Kohlenstoff und wird **gaar**, wie der Hüttenmann sagt. Aus dem gaaren Zustande kann es nun aber wieder in an α-Kohlenstoff ärmeres Eisen übergeführt werden, wenn unter Abscheidung von β-Kohlenstoff andere Körper, wie Silicium, Phosphor, Schwefel, namentlich ersteres, für den Kohlenstoff substituirend eintreten. Das eine ist der Fall bei dem mit α-Kohlenstoff stark gesättigten Spiegeleisen, das letztere bei dem an Silicium reichen, hochgrauen, gaaren Bessemer-Roheisen.

Um einen Ueberblick über die durch die Analysen nachgewiesenen Kohlenstoffgehalte zu geben, folgen nachstehend die Summen von $\alpha + \beta$-Kohlenstoff in normal gebildeten Eisenarten und zwar zeigt

Spiegeleisen in:

a.	b.	c.	e.	f.	g.
4·24	4·20	4·13	4·323	4·129	5·04

weisses Roheisen (s. Hohofenbetrieb):

a.	b.	c.	d.
3·95	3·016	4·230	3·610

lichtgraues Roheisen:

a.	b.	c.	d.	e.
3·41	3·86	3·67	4·413	3·631

dunkelgraues Bessemer-Eisen (die ersten drei siehe bei Hohofenbetrieb):

a.	b.	c.	a.	b.	c.	d.	e.	h.	i.
3·303	3·536	3·856	3·52	3·87	3·60	3·309	3·209	4·12	4·18

Um zu einer Lösung der Frage nach der chemischen Constitution des Roheisens zu gelangen, hat man Krystalle desselben untersucht, und es geschah das namentlich von **Karsten**, der Spiegeleisen für eine chemische Verbindung von Fe_4C oder Viertel-Carburet erkannte, und von **Gurlt**, der in grauem Roheisen von Gleiwitz ausgeschiedene reguläre Octaëder als aus Fe_8C oder Achtel-Carburet zusammengesetzt fand. Derselbe stellte auch über die Constitution des Roheisens die Ansicht auf, dass abgesehen von dem durch Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen u. s. w. in Anspruch genommenen Eisen, in allen gaaren, bei normalem Betriebe gebildeten Roheisenarten, der vorhandene α-Kohlenstoff mit der **ganzen Masse** des übrigen Eisens **chemisch** verbunden sei und zwar im gaaren Spiegeleisen als Fe_4C, im gaaren grauen Roheisen als Fe_8C und in allen dazwischen liegenden Abstufungen von gaarem weissen und halbirten Eisen als eine variirende Mengung beider Verbindungen.

P. Tunner[1]) tritt dagegen mit der Ansicht hervor, dass es nur eine unzweifelhafte Kohle-Eisen-Verbindung, nämlich das Fe_4C oder Spiegeleisen, gäbe, während alle übrigen Roheisenarten Auflösungen von reinem Eisen in Fe_4C seien, und das graue Roheisen sich nur durch seine Ausscheidungen von β-Kohlenstoff charakterisire. Er nimmt gleichfalls an, dass die elektropositiven Elemente das Eisen, die elektronegativen den Kohlenstoff, in ihren Verbindungen vertreten. Die allgemeine Formel für Roheisen ist daher nach Tunner:

$$(Fe_4\,Mn_4\,Al_4\,Ca_4\,Mg_4)\,(C\,Si\,P_2\,S\,As_2) + m\beta\,C + n\beta\,Si + x\,Fe,$$

wobei x Fe das aufgelöste weiche Eisen und βC und βSi die graphitartige Modification bedeuten. Auch C. Rammelsberg[2]) ist der Meinung, dass das Spiegeleisen so charakteristisch sei, dass es als eine chemische Verbindung betrachtet werden müsse, doch habe es einen variirenden α-Kohlenstoffgehalt. Es bleibt dabei ausser Acht, dass derselbe durch gleichzeitige Anwesenheit von Mangan, Kupfer, Schwefel, Phosphor und Silicium als vicarirende Elemente nothwendig verschieden sein muss. Für die zuerst von Gurlt untersuchten regulären Krystalle in grauem Roheisen nimmt er dagegen an, dass sie keine eigentliche chemische Verbindung seien, sondern nur eine mechanische Mengung von regulär krystallisirenden Körpern, wie Eisen (Mangan?), Kohlenstoff, Silicium, Phosphor (Schwefel?) und dass die Krystallform nur von isomorpher Substitution der Körper herstamme.

Ueber die chemische Constitution des Roheisens sind von mehreren Verfassern, wie Dürre, Mayrhofer, Lohage u. A., mehr oder weniger phantastische Vermuthungen ausgesprochen worden, ohne dass jedoch diesen Auslassungen Bedeutung beizumessen wäre, da keine einzige auf eine neue thatsächliche Beobachtung gestützt ist.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des krystallisirten grauen Roheisens ist noch eine Bemerkung erforderlich. Mehrere Jahre nach Untersuchung des Vorkommens von Gleiwitz analysirte R. Richter[3]) auf Veranlassung Tunner's ähnliche Krystalle von Lölling in Steyermark (a.) und Rammelsberg[4]) zwei eben solche Bildungen (b.) vom Harz, wahrscheinlich Rothehütte, und (c.) von Lauchhammer. Die Zusammensetzung war:

	αC	βC	Si	P	S	As
a.	0·967	2·122	0·972	0·021	0·008	0·005
b.	0·201	2·604	1·896	0·065	0·069	—
c.	0·373	2·519	1·148	0·406	0·043	—

[1]) Tunner, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen. 1867, Nro. 7; Dingl. pol. J. CLXXXIII, 471. [2]) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1863, April u. Mai; Journ. f. prakt. Chem. LXXXIX, 393; Dingl. pol. J. CLXX, 193; Wagn. Jahresber. 1863, 40. [3]) Richter, Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch 1861, 486. [4]) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1863, April u. Mai.

Diese Analysen zeigen einen sehr kleinen Gehalt von α-Kohlenstoff, einen verhältnissmässig grossen an Silicium und das Atomverhältniss der elektronegativen Bestandtheile (α C, Si, P, S, As) zum Eisen ist bei ihnen nach Rammelsberg's Aufstellung in a. = 1 : 12·5, b. = 1 : 19 und c. = 1 : 21. Der α-Kohlenstoff war bestimmt worden aus der Differenz von β-Kohlenstoff und dem Gesammtkohlenstoffe, und da β-Kohlenstoff, durch Auflösen von Roheisen in Säuren, niemals rein im Rückstande darzustellen ist, so liegen in der Methode Fehlerquellen, welche den α-Kohlenstoff viel geringer erscheinen lassen müssen, als er wirklich ist. Nur eine directe Bestimmung, wie z. B. nach Boussingault's Methode mit $HgCl_2$ (s. Bestimmungsmethoden), kann den ganzen Gehalt an α-Kohlenstoff angeben. Später analysirte Rammelsberg[1]) noch zwei Proben krystallisirten Roheisens; a. fand sich in einer gebrochenen Schienenwalze der Henrichshütte, zeigte ein deutliches Aggregat bunt angelaufener, regulärer Krystalle von 7·285 Vol.-Gew.; b. bildete sich bei einer Betriebsstörung und langsamer Erkaltung unter Schlacke zu Freisenbrucher Hütte, war also ein ungaares Eisen; es hatte einen sehr geringen Gehalt an β-Kohlenstoff oder Graphit und 7·617 Vol.-Gew. Rammelsberg hält es für reguläres, weisses Roheisen. Die Krystalle hatten die Form gestrickter Octaëder und ihr hohes Volumgewicht erklärt sich durch die fast gänzliche Abwesenheit des Graphites. Die Zusammensetzung war:

	αC	βC	Si	P	S
a.	1·963	1·121	1·537	0·041	0·113
b.	2·820	Spur	0·334	0·986	0.000

und das Verhältniss der elektronegativen Bestandtheile zum Eisen ist nach Rammelsberg in a. = 1 : 7·6 und in b. = 1 : 7. Nimmt man jedoch an, dass der Rest nur Eisen gewesen sei und berechnet man Silicium, Phosphor und Schwefel als Achtelverbindungen mit dem Eisen, so ergiebt sich für a. mit grosser Annäherung für die restirende Verbindung von Eisen und α-Kohlenstoff das Achtel-Carbouret und unter gleichen Verhältnissen für b. dasselbe mit einer Beimengung von Viertel-Carburet, nämlich:

	Fe_8Si	Fe_8P	Fe_8S	$Fe_8\alpha C$	$Fe_4\alpha C$	βC	Summe
a.	17·045	0·593	0·278	75·202	—	1·121	94·231
b.	3·704	14·276	—	58·130	25·500	Spur	101·610

und es würde durch diese Analysen das Achtel-Carburet von Gleiwitz, unter obigen Voraussetzungen, seine Bestätigung finden. Bei a. ist

[1]) Rammelsberg, Ber. Chem. Ges. 1872, 430; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1872, 252; Wagn. Jahresber 1872, 28.

nur 5·6 p. C. Eisen zu viel, entsprechend der gewiss kleinen Menge von 0·17 α-Kohlenstoff, welche die Analyse zu wenig zeigt, um vollständig zu stimmen.

Aus dem Gesagten geht nun hervor, dass die Frage nach der chemischen Constitution des Roheisens noch immer nicht ihre befriedigende Beantwortung gefunden hat, und es ist auch keine Aussicht vorhanden, dass sie durch Untersuchung des Roheisens allein, wie bisher geschehen ist, die gewünschte Lösung finden werde, da das zu untersuchende Material nur in den seltensten Ausnahmefällen hinreichend rein sein kann. Um möglichst reine Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff zu erhalten, bleibt nur der Weg der Synthese übrig, und ein rationelles Verfahren wird bei den durch die heutige Metallurgie gebotenen Mitteln auf eine sichere, wenn auch etwas kostspielige, Weise zum Ziele führen. Es wäre das eine für die Praxis ebenso wie für die Wissenschaft wichtige Aufgabe und hierzu vom Staate oder von Privatassociationen bewilligte Mittel würden gewiss gut angelegt sein.

Eisengiesserei.

Ueber die Eigenschaften eines guten Formsandes hat K. Karmarsch[1]) Mittheilungen gemacht, aus denen hervorgeht, dass er wesentlich ein gleichmässig scharfes Korn haben und aus Kieselsäure und Thonerde bestehen muss. In magerem Formsande beträgt die erstere 82 bis 92 p. C., kann aber bei fettem, wie z. B. bei dem von Neudörfl bei Wien, auf 56 p. C. sinken, während letztere zwischen 3·7 bis 15·74 p. C. schwanken kann. Für den Sand der Masselgräben bei Hohöfen hat J. Gjers[2]) mit Vortheil granulirte Hohofenschlacke angewendet.

An den Cupolöfen sind wesentliche Verbesserungen eingeführt worden, namentlich hat sich Ireland's[3]) Ofen, der 1858 patentirt wurde, sehr gut bewährt. Er zeichnet sich durch einen sehr grossen Schmelzraum und eine Rast aus und arbeitet mit Düsen in zwei oder drei Reihen, also sehr grosser Windvertheilung. Ledebur[4]) construirte zu Lauchhammer für grosse Schmelzen den Ofen nach Rachette's Princip, im Querschnitte 2·5 m lang und 0·7 m breit, mit Windzuführung durch zwei Reihen Düsen und schmolz damit 7000 Kg Roheisen in der Stunde bei einem Cokeverbrauch von nur 75 Kg auf

---

[1]) Karmarsch, Mittheil. des Hannoverschen Gewerbevereins 1862, Hft. 4; Dingl. pol. J. CLXVIII, 274; Wagn. Jahresber. 1863, 51. [2]) Gjers, London Journ. for arts etc. 1862, 284; Dingl. pol. J. CLXVIII. 463. [3]) Ireland, Practic. Mechan. Journ. 1865, Dec., u. 1866, May; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 384. [4]) Ledebur, Berggeist 1873, Nr. 50.

1050 Kg Eisen. H. Krigar's [1]) Cupolofen hat einen herausgerückten Vorheerd, welcher nur das geschmolzene Eisen aufnimmt, ohne dass dieses in Berührung mit dem Coke bleibt. Aus dem Vorheerde kann es beliebig abgestochen werden, ohne dass dadurch auf das Niedergehen und Schmelzen der Gichten irgend ein Einfluss ausgeübt wird. Der Ofen braucht beim Anblasen keinen Füllcoke und erspart auch an Satzcoke; der schwach gepresste Wind wird durch sehr weite Düsen, von 8 bis 9 Zoll Durchmesser, eingeblasen. Statt den Wind in den Ofen zu blasen, wird er bei Woodward's [2]) *steam-jet cupola* mittelst eines Dampfstrahls durch die Formen eingesogen. Er wird seit 1865 in Woodward's Giesserei zu Manchester betrieben und hat seitdem in England grosse Verbreitung gefunden, da er 15 bis 20 p.C. Coke sparen soll. Auch Gasflammenöfen haben mit und ohne Siemens' Regenerativ-Erhitzung ausgedehnte Anwendung gefunden, namentlich beim Geschützgusse in Lüttich, Spandau und Finspong in Schweden.

Auf der Wiener Ausstellung zeigten sich evidente Fortschritte im Maschinengusse, besonders illustrirt durch die ausgestellten Maschinentheile von Seraing, Creuzot, Sterkerade, Neuhoffnungshütte bei Herborn, Quint bei Trier, Blansko und Adamsthal in Oesterreich. Ausgezeichneter Röhrenguss von 0·06 bis 1·1 Meter innerem Durchmesser war besonders repräsentirt durch die Giesserei zu Marquise in Frankreich, dann aber auch durch Gleiwitz, Kladno, Mülheim a. d. Ruhr und Pont à Mousson. Von einem besonders schweren Gusse, einer Chabotte der russischen Kanonenfabrik zu Perm an der Kama, war ein Modell ausgestellt. Sie wiegt 10 000 Centner und ist bestimmt für einen 1000-Centner-Dampfhammer [3]). Zum Gusse, der unter Leitung des kaiserlich russischen Bergingenieurs Woronzow ausgeführt wurde, verwendete man 14 Makenzie-Cupolöfen mit Anthracit und Cokefeuerung, von denen jeder 4000 Cubikfuss Luft in der Minute erhielt. Vom 26. Januar 1873, 4 Uhr Morgens, bis zum 27. Januar 7 Uhr Abends, wurden in ihnen 17 240 Centner flüssiges Gusseisen mit 2430 Centner Coke und Anthracit erzeugt. Der mit Cokelösche bedeckte Guss hatte am 29. Januar erst eine dünne erstarrte Kruste, nach deren Durchstossung das flüssige Eisen aufquoll; am 26. März hatte er noch Bleischmelztemperatur. Er kühlte anfangs täglich um 40° C., dann um 30° C. und zuletzt um 17·7° C. ab.

Wenn das Gusseisen aus den Cupolöfen zu kalt abgestochen wird, so setzen ihm einige Giessereien in Staffordshire in der Giesspfanne etwas Blei [4]) zu, wodurch es dünnflüssiger wird und die Formen besser

---

[1]) H. Krigar, Berggeist 1872, Nr. 23; Wagn. Jahresber. 1872, 49. [2]) Woodward, Dingl. pol. J. CLXXVII, 149, und CLXXIX, 150; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 126. [3]) Engineering 1874, Febr. 167. [4]) Bresl. Gewerbebl. 1864, 116; Dingl. pol. J. CLXXIII, 313.

ausfüllt. Von besonderer Wichtigkeit ist in der Neuzeit der Hartguss geworden, der früher fast allein zur Darstellung von Hartwalzen Anwendung fand, jetzt aber auch für Projectile, Panzerstände, Glocken, Eisenbahnräder, Weichen und andere Gegenstände unentbehrlich geworden ist. Bekanntlich dient zur Darstellung von Hartguss ein gaares lichtgraues Roheisen mit hohem Kohlenstoffgehalt, welches nicht zu heiss in sehr dicke gusseiserne Schalen oder Coquillen gegossen wird; in Folge der grossen Wärmeleitungsfähigkeit erstarrt der Guss sehr plötzlich in der Berührung mit der Form, bedeutend langsamer im Inneren. Der Querbruch eines solchen Gussstückes zeigt an der Aussenseite eine wenige Linien bis mehrere Zoll dicke Schicht, die Härtung, von sehr hartem, weissem, strahligem Eisen, dann folgt ein allmäliger Uebergang in halbirtes und endlich in zähes graues Eisen von feinfilzigem Gefüge als Kern. Es war dieses auf der Ausstellung besonders schön an den Bruchproben von Hartwalzen von Königsbronn in Württemberg, Neu-Oege in Westfalen, Reichenau und St. Michel in Oesterreich zu beobachten. Die Härtung beruht wesentlich auf der, durch rasche Abkühlung erzwungenen, besonderen Molecularanordnung und kann durch anhaltendes Glühen wieder aufgehoben werden. In wie weit chemische Vorgänge dabei eine Rolle spielen, ist wenig bekannt und eine Untersuchung wünschenswerth. Eine schon alte Beobachtung Karsten's zeigte, dass ein graues Roheisen mit 4·028 Gesammtkohlenstoff beim Giessen in Coquillen eine weisse Härtung mit 5·093 α-Kohlenstoff erhielt, während der nicht harte Kern 0·615 α-Kohlenstoff und 3·194 β-Kohlenstoff enthielt. L. Gruner[1]) untersuchte die Härtung von Grüson's Hartgussprojectilen. Dieselben waren aus grauem Holzkohleneisen von Gittelde am Harz zu Bukau bei Magdeburg in Schalen gegossen und die weisse Kruste hielt nach der Eggertz'schen Probe, a. noch feilbar, b. sehr schwer zu feilen, c. von der Feile unangreifbar

	a.	b.	c.
αC	2·15	2·24	2·40
S	0·02	0·03	0·02

Zur Härtung des Gusseisens wurde von Mayr zu Leoben und Le Guen zu Brest auch Wolfram[2]) verwendet, doch scheint dieser Zusatz wieder aufgegeben zu sein (vergl. Eigenschaften und Constitution des Roheisens). Das Verfahren von Abr. Ganz[3]) in Budapest zur Herstellung harter Laufflächen bei Eisenbahnrädern, die auf der Ausstellung vorzüglich vertreten waren, besteht darin, dass die Gussformen

[1]) Gruner, Annal. min. 1869, XVI, 240; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1870, 46. [2]) Vergl. den Aufsatz über Wolfram S. 748 dieses Berichts. [3]) Ganz, Dingl. pol. J. 1863, 462.

an den zu härtenden Stellen mit einer Paste von metallischem Antimon oder Arsen ausgestrichen werden, doch ist über die Art ihrer chemischen Einwirkung auf das Eisen nichts bekannt. Die Räder zeigten eine Härtung von 3 bis 4 Linien Dicke. Eine solche soll auch dadurch erzielt werden, dass man graues Roheisen in der Kirschglühhitze mit einem Pulver von 1 Thl. Cyankalium und 1 Thl. Holzkohle bestreut, nochmals erhitzt und dann in einem Wasserbade ablöscht, das in 1000 Thln. 32 Schwefelsäure, 5 Salmiak und 7·5 Kochsalz enthält.

Der hämmerbare Guss hat in den letzten zwölf Jahren eine sehr verbreitete Anwendung gefunden, und es wird zu Remscheid und Solingen besonders lichtgraues Nassauer Holzkohleneisen, von Christianshütte, dazu verwendet. Die Darstellung geschieht durch anhaltendes Glühen der Gussstücke in geschlossenen Gefässen mit Oxyden, wodurch eine theilweise Entkohlung bewirkt wird. Das Verfahren datirt seit 1804 von Samuel Lucas in Sheffield, der Hämatitholzkohleneisen von Ulverstone 5 bis 6 Tage lang mit Rotheisenstein, Eisenoxyd oder sonstigen Oxyden und Kalk glühte [1]). Statt des Eisenoxydes verwendet Eaton [2]) Zinkoxyd und reducirt dadurch die Glühzeit von 8 auf 2 Tage. Ein neues Verfahren von Poulet, Nagant & Co. [3]) besteht darin, das zu entkohlende Gussstück längere Zeit in eine leicht schmelzbare Schlacke von kieselsaurem Kali oder Natron, die viel Eisenoxyde aufgelöst enthält, eingetaucht zu erhalten. Der hämmerbare Guss (*fonte malléable, malleable cast iron*) hat ein Volumgewicht von 7·10 bis 7·35, lässt sich schmieden, löthen und härten, aber nicht schweissen und nur sehr schwer schmelzen. Auf der Ausstellung war er vorzüglich durch die Gussstücke von Hardy-Capitaine in Paris, durch Zahnräder, Gitter, spiralförmig gebogene Stäbe u. s. w. vertreten. Es ist hier auch noch des sehr weichen und schmiedbaren Kanonengusseisens von Finspong in Schweden, das von C. Ekman ausgestellt war und mit Recht wegen seiner Schmiedbarkeit Aufsehen erregte, zu erwähnen. Man vergleiche auch das unter Eigenschaften und Constitution des Roheisens weiter oben über das Kanonenroheisen von Spandau Gesagte.

Veredelung der Gusswaaren.

Für das Emailliren von Gusswaren, namentlich Kochgeschirren, Röhren u. s. w., sind verschiedene neue Glasuren bekannt geworden. Zu Nieverner Hütte bei Ems wird nach Eulenberg [4]) eine Glasur angewendet, die aus Kieselsäure, Soda, Borax, Magnesia und Thon zu-

[1]) Lucas, Mém. de la société des ingen. civils. Paris 1863, 317; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1864, 297. [2]) Eaton: Chem. News 1860, 26; Dingl. pol. J. CLVII, 77. [3]) Génie industr. 1870, Mars, 148. [4]) Eulenberg. Dingl. pol. J. 1864, 449.

sammengesetzt ist und nach Waidelin und Gruber[1]) wird eine schöne Emaille erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Feldspath, 1 Flussspath, $^1/_8$ Borax, $^1/_8$ Soda und $^1/_{16}$ Zinnoxyd. Amtmann[2]) giebt für das Glasiren von gusseisernen Pumpenröhren zwei Mischungen an. Als Grundlage dient eine Mischung von 34 Quarz, 15 Borax, 2 kohlensaurem Natrium, und als Ueberzug eine solche von 34 Feldspath, 19 Quarz, 24 Borax, 16 Zinnoxyd, 4 Flussspath, 9 kohlensaurem Natrium und 3 Salpeter. Pumpenröhren mit dieser Glasur haben auf Karstenschacht in Oberschlesien sauren Grubenwässern sehr gut widerstanden. Ziurek[3]) untersuchte die Emaillen vieler Kochgeschirre auf Bleioxyd und Zinkoxyd, die sich beim Kochen lösen und schädlich wirken und fand sie in vielen. Frei davon waren die zu Lauchhammer, Gleiwitz, Marienhütte, Wilhelmshütte bei Sprottau, und den meisten rheinischen Werken angewendeten Glasuren.

Das Verkupfern von Gusseisen geschieht nach Nicolle[4]) in der Weise, dass es erst verzinnt wird, ehe man das Kupfer darauf niederschlägt. Das alte Oudry'sche Verfahren durch Ueberziehen des Gegenstandes mit Firniss und Graphit, auf welchem der galvanische Niederschlag stattfindet, ist seit 1864 durch ein Verfahren von Weil[5]) verdrängt. Derselbe wendet den directen Niederschlag an aus einer Lösung, die in 5 l Wasser 750 g Seignettesalz, 400 g Aetznatron und 175 g schwefelsaures Kupfer enthält. Die Lösung ist hellblau und ein fest anhaftender Ueberzug bildet sich auf dem zu verkupfernden Gegenstande, wenn er, zuvor mit verdünnter Schwefelsäure abgebürstet, 48 bis 72 Stunden an einem Zinkdraht in dieselbe eingehangen wird.

Das Brüniren von Waaren aus Gusseisen oder Stahl geschieht zweckmässig nach Sauerwein[6]) durch Aufreiben einer sehr concentrirten Lösung von 2 Thln. Eisenchlorid, 2 Thln. Antimonchlorid und 1 Thl. Gallussäure.

II. Schmiedeeisen.

Die Grenze zwischen Schmiedeeisen oder Weicheisen und Stahl ist zwar nicht ganz scharf festzustellen, indem beide allmälig in ein-

---

[1]) Waidelin u. Gruber, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1863, 221; Polytechn. Centralbl. 1863, 1031. [2]) Amtmann, Dingl. pol. J. CCI, 371. [3]) Ziurek, Dtsch. Industr. Ztg. 1871, 478. [4]) Nicolle, Bull. soc. chim. 1866; Sept. 249. [5]) Weil, Wagn. Jahresber. 1865, 72, und 1866, 33. [6]) Sauerwein, Mitthl. d. Hannov. Gew.-Ver. 1862, 20; Dingl. pol. J. CLIV, 237.

ander übergehen, doch dient als sicherstes Unterscheidungsmerkmal die Eigenschaft des Stahls, dass er erhitzt und in einer Flüssigkeit rasch abgekühlt, gehärtet wird, was mit Schmiedeeisen nicht geschieht. Diese Grenze entspricht einem Kohlenstoffgehalte von ungefähr 0·25 Procent.

Eigenschaften und Constitution des Schmiedeeisens.

Ueber das Krystallinischwerden des ausgeschmiedeten oder aus gewalzten Weicheisens hat sich W. Armstrong [1]) ausführlich geäussert. Er nimmt an, dass das weiche sehnige Eisen im starren Zustande wirklich umkrystallisire, und da bekannt ist, dass das Auskrystallisiren aus unreinen Lösungen bei vielen Körpern erschwert ist, so glaubt er den Krystallisationsprozess im Eisen durch Zusatz einer Verunreinigung, etwa von 0·05 bis 1 p. C. Nickel, verhindern zu können. Auch L. Thompson [2]) will diese Veränderung dadurch verhindern, dass er dem Eisen im Puddelofen 1 p. C. Nickel zusetzt. Dagegen ist längst gezeigt worden, dass das Krystallinischwerden nichts Anderes, als eine gewöhnliche Elasticitätserscheinung ist, indem die durch Hämmern oder Walzen gewaltsam nach einer Richtung ausgereckten, elastischen Eisenkryställchen, die Sehnen oder Fasern, das Bestreben haben, ihre Form wieder anzunehmen, sobald eine Auflockerung des Eisens durch Erhitzen, anhaltende Erschütterungen oder starke galvanische Ströme, eintritt [3]).

Diese Auflockerung ist eine rein mechanische und die Folge von Schwingungen, in welche die ganze Masse des Eisens versetzt wird; da sich dieselben mit ungleichen Geschwindigkeiten und in verschiedenen Richtungen bewegen, so entstehen an den Schnittpunkten Interferenzen mit Null Bewegung; dagegen ist sie am grössten in den Scheiteln der Wellen. Durch diese Auseinanderzerrung der kleinsten Theilchen erhalten die gewaltsam gedehnten, cubischen Eisenkrystalle soviel Spielraum, dass ihre Elasticität zur Geltung kommen kann, wobei sie mehr oder weniger vollständig wieder ihre cubische Gestalt annehmen.

Dass Schmiedeeisen im rothglühenden Zustande durchsichtig sei, wies Secchi [4]) durch den directen Versuch nach, eine Eigenschaft, die mit ihm wohl noch viele andere glühende Metalle theilen werden. Seine Durchdringbarkeit für Gase, z. B. für Wasserstoff, bei hohen Temperaturen zeigten H. Deville [5]) u. L. Troost; namentlich äussert

---

[1]) Armstrong, Dingl. pol. J. CLVIII, 416. [2]) Thompson, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1863, 380; Dingl. pol. J. CLXIX, 475. [3]) Gurlt, Dingl. pol. J. CLX, 131; Wagn. Jahresber. 1861, 37. [4]) Secchi, Compt. rend. LXIV, 778. [5]) Deville u. Troost, Compt. rend. LVII, 965; Dingl. pol. J. CLXXI, 201.

sie sich auch beim Cementiren des Stahles; doch können die im Cementstahl gebildeten Blasen auch durch eine Reaction der eingeschlossenen Schlackentheilchen auf den Kohlenstoff des Eisens entstanden sein.

Dass das Eisen in der Rothgluth brüchig ist, wenn es Schwefel enthält, war lange bekannt und dasselbe von der Gegenwart des Kupfers angenommen worden. Doch zeigte V. Eggertz, dass die Anwesenheit von 0·5 p. C. Kupfer nur eine Spur von Rothbruch erkennen lasse und das beste schwedische Dannemora-Eisen noch 0·03 p. C. enthalte. Um den Phosphor im Eisen und den durch ihn verursachten Kaltbruch zu beseitigen, schmilzt G. Parry [1]) die nach dem Puddeln erhaltenen Rohschienen oder Luppenstäbe mit reinem Coke noch einmal im Cupolofen um und puddelt das so gebildete Roheisen von Neuem; auch wird das so gereinigte Roheisen zur Darstellung von Bessemer-Stahl verwendet, worüber Ausführlicheres weiter unten. Morin [2]) beobachtete das Brüchigwerden von Eisenbahnschienen in der Kälte auf der französischen Ostbahn, wo vom 11. December 1860 bis 31. Januar 1861 nicht weniger als 498 Schienenbrüche vorkamen. Aehnliche Erfahrungen sind in kalten Wintern auf den schwedischen Eisenbahnen mit phosphorhaltigen Schienen von Middlesborough gemacht worden. Schwarzbrüchiges Eisen fand H. W. Harmann [3]), Inspector der Gesellschaft zur Verhütung von Dampfkesselexplosionen zu Manchester, in Kesselblechen, welche aus Lancashire-Hämatit-Roheisen dargestellt waren und in angehender Rothglühhitze brüchig wurden, ohne dass man den Grund kannte. Diese Eigenschaft besitzt das siliciumhaltige, faulbrüchige Schmiedeeisen.

Wehrle wies schon nach, dass ein geringer Arsengehalt die Schweissbarkeit des Weicheisens wesentlich beeinträchtige. Diese Beobachtung wird bestätigt durch Mrazeck [4]), der ein ungarisches Stabeisen untersuchte, welches sehr schwer schweissbar war und enthielt:

As	αC	P	Co	Ni	Cu	S
0·375	0·055	0·290	0·017	0·021	Spur	Spur

Zu den älteren Beobachtungen von Riley über die Eigenschaften von geschmolzenem Weicheisen sind solche von H. Caron [5]) hinzugekommen. Reines Eisen wurde vor dem Lösing'schen Wasserstoff-Löthrohre in Portionen von 50 bis 150 gr zu einem blasenfreien Regulus von 7·880 Vol.-Gew. geschmolzen. Das im Tiegel mit kohlehaltigen Gasen geschmolzene Eisen hatte 7·833 Vol.-Gew., wenn ausgeschmiedet 7·868 und zu Draht gezogen 7·847. Es lässt sich rothwarm leicht

[1]) Parry, Lond. Journ. of arts etc. August 1862, 80. [2]) Morin, Monit. scientif. 1864, 1010. [3]) Harmann, Polytechn. Centralbl. 1860, 1626. [4]) Mrazek, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 408. [5]) Caron, Compt. rend. LXX, 451, 1263.

schmieden und nähert sich in seiner Weichheit und Ductilität dem Kupfer, auch kalt lässt es sich gut zu Draht ziehen. Das auf gewöhnliche Weise im Tiegel geschmolzene Eisen war härter, zeigte oft Facetten auf dem Bruche, war weniger ductil und in der Rothgluht nur schwer auszuziehen. Eine Lamelle davon, im Wasserstoffstrome geglüht, gab beträchtlich Wasser und verlor bis 0·5 p. C. an Gewicht; es hatte also absorbirten Sauerstoff enthalten. Dasselbe Verhalten zeigt das rothbrüchige verbrannte Eisen, wie es auch im Bessemerofen beim Todtblasen der Chargen entsteht (s. unter Bessemerstahl).

Ueber die Einwirkung des Wasserdampfes auf Eisen und des Wasserstoffes auf Eisenoxyd in der Glühhitze liegen von H. Deville[1]) interessante Versuche vor. Eisenfeile wurde im Platinschiffchen in einem Porcellanrohre bei 150, 265, 860 und 1040° C. erhitzt und trockener Wasserdampf darüber geleitet. Schon bei 150° zeigte sich eine Zersetzung des Wassers, doch wurde die Einwirkung schwächer bei zunehmender Temperatur und Tension des Wasserdampfes.

Ueber die chemische Zusammensetzung von alten schmiedeeisernen und stählernen Geräthen, namentlich von Schwertern und Dolchklingen, Lanzenspitzen u. s. f., hat E. v. Bibra[2]) sehr interessante Mittheilungen gemacht. Es befinden sich darunter 19 römische und 4 griechische Funde. Bei sieben von ihnen schwankt der α-Kohlenstoffgehalt zwischen 0·05 und 0·25, sie sind also Weicheisen; bei den Uebrigen steigt er bis 1·30 p. C., sie sind also hartes Eisen und Stahl; elf zeigen einen Kobaltgehalt von zwischen 0·01 und 0·18, was sehr auffallend ist und darauf hinweist, dass das Rohmaterial aus Spatheisenstein, wahrscheinlich von Brescia und Bergamo in Oberitalien, bestand, der etwas Kobalterze enthält, ebenso wie der Stahlstein von Siegen und Kamsdorf. Von 18 deutschen Eisenfunden zeigen nur zwei 0·03 und 0·10 Kobalt, dagegen haben sechs unter 0·25 α-Kohlenstoff und die übrigen reichen bis 1·25. Bei 14 Proben aus dem Mittelalter sind alle stahlartiges Eisen oder Stahl mit bis 1·20 p. C. reichendem α-Kohlenstoffgehalt, während aus der modernen Zeit ein Sägeblatt 1·15 und eine Uhrfeder 1·45 davon enthielt. Die Arbeit ist sehr beachtenswerth auch für Archäologen.

Darstellung des Schmiedeeisens.

Ueber den Rennfeuerbetrieb in Bengalen, der auch auf der Ausstellung seitens der indischen Commission durch Modelle und Producte illustrirt war, hat E. Stöhr[3]) ausführliche Mittheilung gemacht.

---

[1]) Deville, Compt. rend. LXX, 1105, 1201; Wagn. Jahresber. 1870, 23. [2]) E. v. Bibra, Alte Eisen- und Silberfunde. Nürnberg 1873, 13, 17, 21; Wagn. Jahresber. 1872, 85. [3]) Stöhr, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 17.

Die Feuer sind 3·5 Fuss hoch, mit 8 bis 9 Zoll Wanddicke, haben eine runde Gicht von 6 Zoll Durchmesser und an den Formen einen elliptischen Querschnitt von 16 und 10 Zoll Durchmesser. Die Brust ist offen, wird aber während des Schmelzens mit Lehm geschlossen. Aus 110 bis 112 Pfund Magneteisenstein werden in 6 bis 8 Stunden mit 7½ Cubikfuss Holzkohle vom Salbaum, *Schorea robusta*, 37½ Pfund Schmiedeeisen ausgebracht, während die Schlacke bei 18 bis 19 p. C. Kieselsäure noch 62 bis 70 p. C. Eisenoxydul und Oxyd hält. Die directe Darstellung des weichen Eisens aus reichen Erzen ist auch in neuerer Zeit wieder vielfach versucht und verbessert worden, wie sie denn auch noch heute in 11 Fuss hohen Stücköfen zu Torsczko bei Thorda und Plotzko bei Vajda-Hunyad, in Ungarn, und zu Stari-Majdan und Lubje, in Bosnien und Samarkow, in der Türkei ausgeübt wird. Chenot's [1]) Verfahren kam 1856 und 1857 zu Couillet, Pontcharra und Hautmont zur Anwendung und es bestand darin, dass in einer gemauerten, von aussen erhitzten Retorte reiches Eisenerz mit Holzkohle geschichtet und reducirt wurde. Das so erhaltene abgekühlte Eisen wurde dann gemahlen, zusammengepresst und entweder geschweisst oder mit kohligen Substanzen geschmolzen. Die von Gurlt 1856 vorgeschlagene Methode der Erhitzung und Reduction reicher Erze durch Kohlenoxydgas erlitt durch Clerk [2]) eine Abänderung, insofern als reiche Eisenerze von Bilbao bei Rothgluth durch Kohlenoxyd in einem von Aussen erhitzten Cylinder reducirt wurden, während bei den Oefen von Bolueta nach der ursprünglichen Methode brennendes Kohlenoxyd durch die Erzsäule streicht und sie gleichzeitig erhitzt und reducirt, welches Verfahren von Tourangin eine unbedeutende Abänderung erlitt. Die Methode von Rogers [3]) zu Newark, im Staate New Jersey in Nordamerika, besteht darin, dass Magneteisenstein in 16 bis 20 Fuss hohen und 6 Fuss weiten Cylindern mit Kohle in 5 bis 8 Stunden zu Eisenschwamm reducirt wird, von dem jede halbe Stunde 110 bis 130 Pfund in einen Puddelofen gezogen und daselbst zu einer Luppe zusammengeballt werden, wobei es nöthig ist, dass eine hinreichende Menge geschmolzener Schlacke sich im Ofen befindet. Auf ähnliche Weise wird Eisenschwamm aus Schwefelkiesrückständen im Flammofen auf der Bede-Kupferhütte in England und aus reichem Eisenerz zu Pittsburg in Amerika von Blair [4]) in einem Cylinder dargestellt.

Das neueste Verfahren dieser Art ist das von C. W. Siemens [5]) in London, welches weiter unten ausführlicher erwähnt werden soll.

---

[1]) Chenot, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 194. [2]) Clerk, Génie industr. 1864, I. 283; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 60. [3]) Rogers, Scientific American VI, Nr. 15; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 341. [4]) Blair, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1874, 160. [5]) Siemens, Engineering 1873, May 320.

Bei demselben fand die Reduction zuerst in einem Reductionscylinder mit äusserer Erhitzung, dann in einem sogenannten Cascadenofen, endlich in einem rotirenden Cylinder statt, aber immer durch innige Mengung des Eisensteins mit Kohle. Bei dem letzten Verfahren geschieht die Erhitzung der zu reducirenden Eisensteine, wie bei Gurlt's Verfahren direct durch Generatorgase. Während bei den übrigen Reductionsmethoden die Eisensteine nicht zur Schmelzung gelangen und das reducirte Eisen noch die Form derselben hat, wird bei Siemens' beiden letzten Verfahren der Eisenstein in einen halbflüssigen Zustand versetzt, während welches die beigemengte Kohle das Eisen reducirt, oder wie Siemens sich ausdrückt, präcipitirt.

Bei der Darstellung des Weicheisens aus Roheisen geht sehr oft noch eine Vorbereitung des letzteren, das Braten der Flossen bei der Herdfrischerei in Steyermark und Kärnthen, das Raffiniren, Feinen oder Weissmachen bei dem Flammfrischen oder Puddeln, vorher. Der Zweck dieser Operation ist die Abscheidung des Siliciums und eines Theiles des Schwefels und Phosphors, wesentlich aber die Umwandlung des grauen in weisses Roheisen, d. h. die Auflösung des β-Kohlenstoffs im Eisen unter gleichzeitiger Umwandlung in α-Kohlenstoff. Die Oxydation des Kohlenstoffs im Puddelofen beginnt erst, nachdem der Graphit wieder aufgelöst ist, was oft sehr lange Zeit, bei sehr grauem Roheisen oft weit über eine Stunde, dauert; es wird daher durch das vorherige Feinen der Puddelprocess beschleunigt und die bei grauem, kohlenstoffreichem Roheisen sehr lange dauernde und zugleich für die Puddler sehr anstrengende Rührperiode bedeutend abgekürzt.

Um denselben Zweck ohne eine besondere Schmelzoperation, wie bisher im englischen Feinfeuer oder dem Flammofen, zu erreichen, lässt Ad. Müller[1]) durch den Gebläsewind gepulvertes Eisenoxyd in den Heerd des Hohofens einblasen, wodurch eine ähnliche Wirkung hervorgebracht wird, wie durch das Füttern grauen Roheisens mit reichem Eisenerz, wie es z. B. auf Hoffnungshütte zu Herborn in Nassau und zu Finspong in Schweden geschieht. Unter Abscheidung von Garschaum oder Graphit und einer eisenreichen Kochschlacke, die den Ofen sehr angreift, wird dabei das Eisen halbirt oder weiss. Bei den alten Holzkohlenöfen des Schleidener Thales in der Eifel wurde derselbe Zweck durch Blasen mit stechender Form auf die Oberfläche des Eisens, während es noch im Heerde war, bewirkt, wobei eine theilweise Oxydation stattfand. J. P. Budd[2]) zu Istal-y-fera in Südwales raffinirt das aus dem Hochofen abgestochene Roheisen dadurch, dass er es in gusseiserne Masselformen oder Coquillen laufen lässt, die mit gemahlenem Rotheisenstein ausgestrichen sind. Hierbei geräth das Metall ins

[1]) Müller, Polytechn. Centralbl. 1864, 285. [2]) Budd, Mechan. Magaz. 1869, No. 50, 334; Engineering 1869, Octob. 224.

Kochen und wirft eigenthümliche weisse Flammen aus, die von verbrennendem Silicium herrühren sollen, wobei sich der Siliciumgehalt des Roheisens von 1 p.C. auf 0·002 bis 0·003 vermindert. Die Reaction ist noch energischer, wenn dem Eisensteinpulver etwas Natronsalpeter beigemengt ist. Auf demselben Principe beruht Fr. Ellershausen's [1]) Verfahren auf der Eisenhütte von Schönberger & Co. zu Pittsburg in Ohio, wo Pulver von Magnet- und Rotheisenstein dem in Formen abgestochenen Roheisen mechanisch beigemengt wird. Die Gänze, welche auf 100 Thle. Roheisen 30 Thle. Eisenstein enthalten, schmelzen im Puddelofen dick und breiig ein und garen natürlich sehr rasch. Bei gutartigen reinen Eisenerzen ist das Verfahren anwendbar, bei unreinen, wie zu Dowlais, erwies es sich schädlich. Ueber die chemischen Reactionen geben nachstehende Analysen Aufschluss. a. ist Roheisen aus Lake Superior Magneteisen mit Coke zu Pittsburg erblasen; b. Schmiedeeisen daraus auf gewöhnliche Weise, c. nach Ellershausen's Verfahren, dargestellt. β. ist Puddelschlacke von b. und γ. von c.

	αC	βC	Si	P	S			
a.	2·87	1·34	1·02	0·58	0·14			
b.	0·43	—	0·20	0.12	0·011			
c.	0·39	—	0·09	0·14	0·006			
	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	FeS
β.	14·02	17·71	60·31	2·08	0·84	1·44	2·54	0·88
γ.	8·95	16·01	68·88	1·74	0·85	1·31	1·74	0·72

Auch J. Henderson [2]) feint das Roheisen in den Masselformen mit Eisenoxyd, nur setzt er noch etwas Flussspath zu. Aus unreinem weissen Dalmellington Roheisen, Nr 4, wurde nach diesem Verfahren zu Blochairn bei Glasgow ein Schmiedeeisen mit nur 0·04 p.C. Schwefel und 0·07 Phosphor dargestellt, das nach Kirkaldy's Versuchen grosse Festigkeit besass.

In neuester Zeit wird das Raffinirverfahren von A. Warner [3]), namentlich von dem Erfinder selbst, ganz besonders empfohlen; es besteht darin, siliciumreiches Roheisen aus dem Hohofen in ein Raffinirgefäss abzustechen, auf dessen Boden sich ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Sodaasche befindet. Alsbald geräth das 3·5 Fuss hohe Metallbad in kochende Bewegung durch die Kohlensäure des zersetzten Kalkes, das Silicium verbrennt mit hellleuchtender Flamme zu Kieselsäure und diese, ebenso wie der Schwefel des Roheisens, verbinden sich mit dem Calcium und dem Natrium des Zuschlages. Die so entstandenen Schlacken scheiden sich an der Oberfläche in zwei ge-

[1]) Ellershausen, Engineering 1870, Jan. 21; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1870, 132; Wagn. Jahresber. 1870, 34. [2]) Henderson, Engineering 1872, Apr. 284. [3]) A. Warner, Engineering 1875, Febr., 132.

trennten Schichten ab, von denen die obere den Schwefel, die untere die Kieselsäure enthält. Nach Analysen von Pattinson wurde auf diese Weise der Siliciumgehalt von etwa 3 p. C. bis auf 0·15 — 0·20 p. C. im Feineisen vermindert.

An den mit Handarbeit betriebenen Puddelöfen sind gleichfalls manche Verbesserungen vorgenommen worden, die meist auf Ersparung an Kohle und Vergrösserung der Production hinzielten. Es mögen hier erwähnt werden: der vierfache Puddelofen [1]) (*four quadruple*) zu Montataire, welcher vier Arbeitsthüren hat und gleichzeitig vier Puddlern an derselben, sehr grossen, Charge zu arbeiten gestattet. Ferner der Ofen zu Aberyschan bei Pontypool [2]) mit Treppenrostgasfeuerung und freistehendem Herde; dann Wilson's [3]) Puddelofen auf den Bolton Iron and Steel Works mit geneigtem und beweglichem Rost, und J. Bodmer's [4]) Ofen zu Newport, bei welchem die Mengung des Eisens mit den oxydirenden Substanzen durch rotirende, gekühlte Walzen geschieht; endlich Head's [5]) Puddelofen mit heissem Unterwinde und mechanischem Rührhaken. Derselbe soll in der Schicht sieben Chargen von raffinirtem Cleveland-Roheisen mit 96 p. C. Ausbringen verarbeiten.

Zur Beschleunigung des Puddelprocesses sind vielfach mechanische Rührvorrichtungen, aber selten mit Nutzen, angewendet worden. Von diesen hat sich Dormoy's [6]) mechanische Rührstange mit Riemscheibenbetrieb zu Riancourt, in Frankreich, gut bewährt. Das Ende ist wie ein scheibenförmiger Spaten, der beim Rotiren das gefasste Eisen aufwirft. Eine gleichzeitige chemische Einwirkung wird durch Richardson's [7]) Luftkrücke bezweckt. Dieselbe ist wie eine gewöhnliche Rührkrücke gebogen aber hohl und durch einen Schlauch mit einem Gebläse verbunden, durch welchen Wind von 5 bis 6 Pfd. Pressung in das geschmolzene Eisen geblasen wird. Dieses wird dadurch gleichzeitig umgerührt und oxydirt. Auf den Parkhead Iron Works bei Glasgow soll diese Einrichtung gute Resultate gegeben haben, indem ein Drittel an Zeit gespart und sehr reines Eisen mit nur 0·031 bis 0·034 p. C. Phosphor und 0·025 bis 0·028 p. C. Schwefel erzielt wurde. Ein ähnlicher Erfolg soll erreicht werden durch A. Weniger und J. Rossiwall's [8]) Dampfkrücke, bei welcher in ähnlicher Weise, wie die Luft, trockener Dampf in das Metallbad geblasen und dadurch die Abscheidung von Phosphor, Schwefel und Arsen begünstigt wird.

---

1) Génie industr. 1859, T. II, 322; Polytech. Centralbl. 1860, 191. 2) Engineering 1866, II, No. 51. 3) Wilson, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867. 199. 4) Bodmer, Engineering 1871, Nr. 219, 161. 5) Head, Engineering 1872, March. 206. 6) Dormoy, Mechan. Magaz. 1872, Apr. 285. 7) Richardson, Practical Mech. Journ. XXIX, 137. 8) Weniger und Rossiwall, Oesterr. Zeit. f. Berg- u. Hüttenw. 1864, Nr. 28; Dingl. pol. J. CLXXIV, 24.

Nächst den mechanischen Rührvorrichtungen hat sich die Aufmerksamkeit mehr und mehr den mechanischen, meist rotirenden Puddelöfen oder Puddelmaschinen zugewendet, von denen einige hier Erwähnung finden sollen. Schon lange hat man sich bemüht, die äusserst anstrengende Arbeit des Puddelns mit der Hand durch eine mechanische Einrichtung zu ersetzen und so hat unter anderen Professor Schafhäutl[1]), der sich in seiner Jugend sehr viel mit dem Eisenhüttenwesen beschäftigte, schon 1836 in Staffordshire eine Puddelmaschine angewendet. Wenn eine solche Maschine ihren Zweck erfüllen soll, so muss sie das Metall mit den garenden Zuschlägen durchrühren, das festgewordene Eisen aufbrechen und endlich in eine oder mehrere Luppen formen können. Dieses geschah bereits durch den von Oestlund zu Finspong erfundenen Apparat, der aber nur Chargen von etwas über 100 Pfund gestattete. Er bestand aus einem mit Schlacke ausgefütterten, um seine etwas geneigte Axe rotirenden eisernen Grapen, in welchem geschmolzenes Eisen unter Erhitzung durch eine darauf geblasene Generatorgasflamme so lange bei Luftzutritt gedreht wurde, bis sich das flüssige Roheisen in eine zusammenhängende Luppe von Schmiedeeisen verwandelt hatte.

Die neueren Apparate beruhen nun auch auf dem Princip der Rotation, die entweder um eine horizontale oder verticale Axe erfolgt. In ersterem Falle sind die Apparate mehr oder weniger cylindrisch, im letzteren kreisrund und tellerförmig. Die erste Art von mechanischen Puddelöfen ist gewöhnlich so eingerichtet, dass der mittlere Theil, der Herd, auf Rollen beweglich ist und durch irgend eine maschinelle Einrichtung mit verschiedenen Geschwindigkeiten gedreht werden kann; dagegen steht die Feuerungseinrichtung, der Fuchs und die Esse fest, oder auch der Fuchs ist verschiebbar, so dass man zum Innern der rotirenden Kammer gelangen kann. Der rotirende Puddelofen von Menelaus zu Dowlais hat eine feststehende Feuerung und feststehenden Fuchscanal, in dessen Vorderseite eine Arbeitsthür angebracht ist, durch die man zum Innern des Ofens gelangen kann[2]); dagegen ist der mittlere Theil, der zwischen der Feuer- und Fuchsbrücke auf Frictionsrädern rotirt, eiförmig und aus starkem Kesselbleche construirt. Der Ofen von Danks[3]), der zuerst auf den Roane Iron Works zu Chattanooga in Nordamerika angewendet wurde, ist ähnlich, nur ist der rotirende Theil cylindrisch und der Fuchs in Hängeschienen verschiebbar. Die ausgedehnteste Anwendung hat er in England auf den Erimus Iron Works von Hopkins und Gilkes zu Middelsborough, zu Sclessin in Belgien und Hayingen in Lothringen

[1]) Schafhäutl, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 293. [2]) A. Gurlt, Berggeist 1865, Nr. 44, 45; Dingl. pol. J. CLXXVII, 142. [3]) Danks, Wagn. Jahresber. 1872, 67; Engineering 1874, May 335.

gefunden. Obgleich man seit zwei Jahren nur Gutes von ihm hörte, kommen in jüngster Zeit wieder Klagen aus Amerika und England, dass er doch nicht den an ihn gemachten ökonomischen Anforderungen entspreche. Die Puddelmaschine von Spencer[1]) auf den Hartlepool Ironworks ist ganz ähnlich, nur besteht der rotirende Theil aus einem vierseitigen Prisma, das aus hohlen, eisernen, mit Puddelschlacke ausgefüllten Kästen gebildet und vorn und hinten an zwei auf Frictionsrollen laufende Scheiben geschraubt ist. Die Längsaxe des Prismas bildet mit der Drehungsaxe einen gewissen Drall, wodurch jeder Punkt der inneren Fläche eine Schraubenbewegung annimmt. Der Rotator von Siemens ist gleichfalls ein Cylinder und mit Regenerativfeuerung versehen; er ist 9 Fuss lang, bei 7·5 Fuss Durchmesser, und seit 1868 zu Landore bei Swansea in Gebrauch[2]); bei ihm findet der Ein- und Austritt der Flamme an derselben Seite des Drehherdes statt. Crampton's mechanischer Ofen zu Woolwich ist ähnlich, jedoch mit Wasserkühlung und einer verbesserten mechanischen Betriebseinrichtung versehen. Auch die Puddelmaschine von Howson und Thomas[3]) auf den Britannia Ironworks ist ganz ähnlich, nur besteht der rotirende Ofen aus zwei abgestumpften Kegeln und läuft auf Frictionsrädern, die in einem fahrbaren Rahmen liegen, so dass er seitwärts ein- und ausgerückt werden kann. Schliesslich ist die Maschine von W. Sellers auf den Edgemoor Ironworks bei Philadelphia, die auf der Wiener Ausstellung, ebenso wie Danks' Ofen, Aufsehen erregte, zu erwähnen. Während bei den meisten übrigen Oefen die Flamme der Feuerung an der Feuerbrücke in den Ofen und am Fuchs herausgeht, ist der Sellers'sche Ofen von der Form einer liegenden Birne und an einer Seite geschlossen und die von einer Regenerativfeuerung kommende Flamme streicht unter dem Gewölbe bis zum Ende der Kammer, kehrt auf dem Boden zurück und entweicht, wie bei Siemens, an derselben Seite, wo sie eintrat, durch einen Fuchs in die Esse.

Zu der zweiten Art rotirender Oefen gehören der von Williams und Bedson[4]) und der von J. Ehrenwerth, der gleichfalls auf der Ausstellung vertreten war. Er ist mit einer Gasfeuerung eingerichtet und sein tellerartiger, mit Wasserkühlung versehener Herd dreht sich um seine verticale Axe. Bei dieser Art von Oefen hat die Beschaffenheit des Herdfutters einen geringeren Einfluss auf den Betrieb, doch ist dieselbe bei der anderen Construction für den Erfolg ganz und gar entscheidend, wie gleich gezeigt werden soll.

---

[1]) Spencer, Engineering 1872, April 244; Berggeist 1872, Nr. 32, 208.
[2]) Siemens, Engineering 1873, May, 320. [3]) Howson und Thomas, Berggeist 1872, Nr. 34. [4]) Williams und Bedson, Revue univers. des mines, 8 ann., 577.

Seitdem beim Puddelbetriebe das Trockenpuddeln eines gaarschmelzigen, kohlenstoffarmen Roheisens auf einer Sandsteinsohle immer mehr durch das Schlackenpuddeln auf eisernem Herde, mit Wasser- oder Luftkühlung, verdrängt wurde, bemühte man sich für die Bekleidung oder Ausfutterung des letzteren geeignetes Material anzuwenden. Dieses besteht vorzugsweise in guter Puddelschlacke selbst, welche nach Percy auf englischen Hütten meist nur 7·71 bis 15·30 p. C. Kieselsäure enthält, und *tap cinder* genannt wird, während die Schweissofenschlacke, oder *mill cinder*, auf englischen Werken, z. B. zu Dowlais nach Riley, bis 28·71 p. C. davon enthält, umgekehrt wie in Deutschland. Es kommt dies daher, dass man in England die Sohlen der Schweissöfen fast immer aus Sand, auf dem Continente aus Eisen und Schlacken macht, daher die Schweissschlacke im ersten Falle viel mehr Kieselsäure aufnehmen kann. Auf deutschen Werken zieht man deshalb die reiche Schweissofenschlacke, die weniger Phosphor und Schwefel als die Puddelschlacke enthält, zusammen mit Walzsinter oder Hammerstockschlacke zum Ausfuttern der Herde vor. Ein sehr gewöhnliches Material ist in England die geröstete Puddelschlacke oder *bulldog*; sie wird erhalten, indem man sie in einem Ofen mehrere Tage bei Luftzutritt glüht, wobei ein leichtflüssiger Theil aussaigert, während der *bulldog* zurückbleibt. Nach Hochstätter [1]) zeigte sich dabei das durch nachstehende Analysen erläuterte Verhalten. a. ist eine an Phosphor ziemlich reiche Puddelschlacke, b. die ausgesaigerte, leichtflüssige Schlacke, c. die geröstete Schlacke oder *bulldog*.

	SiO_2	FeO, Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5
a.	22·00	54·64	8·98	13·87
b.	27·05	51·43	11·15	9·60
c.	17·21	72·60	4·21	5·43

Ausserdem werden reine und reiche Eisensteine, wie Magneteisenstein, Rotheisenstein und Titaneisenstein, auch entschwefelte Schwefelkiesrückstände, *blue billy*, gern angewendet, indem durch den α-Kohlenstoff des Roheisens aus ihnen ein Theil metallisches Eisen leicht reducirt und das Ausbringen vermehrt wird. Wie bedeutend das sein kann, wird bei dem Puddeln mit Dank's Maschine zu ersehen sein. Für das mechanische Puddeln sind bei der Wahl des Heerdfutters dieselben Gesichtspunkte maassgebend, doch kommt noch hinzu, dass das Futter gegen die mechanische Abreibung widerstandsfähig sein muss, und dass etwa abgeriebene und in die Luppe eingeschlossene Theilchen aus ihr ohne Schaden, das ist durch Schmelzen, wieder entfernt werden können. Ein Futter aus feuerfesten Steinen, Thon oder Quarz ist da-

---

[1]) Hochstätter, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864. 194.

her gar nicht anwendbar, abgesehen davon, dass es sehr bald weggefressen sein und den Oxydationsprocess sehr verzögern würde. C. W. Siemens[1]) in London wendet dazu für seinen Rotator den Bauxit, ein bei Baux in Frankreich und in Krain vorkommendes Mineral, an. (Vergl. auch den Aufsatz von Dr. Biedermann über das Aluminium, S. 619 dieses Berichtes.) Es besteht aus

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
53·62	42·26	4·12

wird geröstet, fein gemahlen, mit 6 p.C. Graphit und 3 p.C. Thon gemengt und in halb plastischem Zustande in den Eisencylinder über eine Schablone eingerammt. Doch, da er nicht schmelzbar ist, kann er wohl nur in solchen Maschinen angewendet werden, in denen, wie bei Siemens, die gebildete Luppe unter Zusatz von Eisen meist wieder aufgeschmolzen wird. Die schädliche Wirkung eingeschlossener Theilchen besteht darin, dass sie auch in das geschweisste Eisen übergehen und beim Ausrecken unter Walzen den Eisenstab der Länge nach aufreissen. Aus diesem einzigen Grunde scheiterten die Versuche mit der Puddelmaschine von Menelaus zu Dowlais und es scheint, dass er auch den Erfolg der Danks'schen Oefen[2]) in England sehr beeinträchtigt. In denselben wird das Heerdfutter aus zwei Schichten gebildet, der unteren, dem *initial*, und der oberen, dem *fix*. Das untere Futter besteht aus einer zähen Mischung von feuerfestem Thon mit gepulvertem Eisenerz; es wird mit wenig Wassers gemengt, nach einander auf je ein Drittel des Heerdes eingeschlagen und mit einem Feuer abgetrocknet. Darauf wird es bei einem starken Feuer und langsamer Rotation mit Hammerschlacke glasirt. Dann lässt man den Ofen stehen und schmilzt auf ihm Eisenschrot und leichtflüssigen Eisenstein ein und wirft in dieses Bad 2 bis 6 Cubikzoll grosse Stücke schwerschmelzbaren Erzes wie Magnet- oder Titaneisenstein, die aus dem erstarrten Bade hervorragen und in 5 Einsätzen um die ganze Peripherie eine rauhe Eisensteinkruste bilden. Es sind für Ofenchargen von 700 Pfd. für das Heerdfutter 2 bis $2^1/_2$ Tonnen Eisenerz erforderlich. In Spencer's Ofen wird das Futter aus reicher Puddelschlacke und Eisenoxyd gebildet, die zum Theil in die eisernen Kästen eingeschmolzen, zum Theil darauf geschmolzen werden. Howson und Thomas mauern das Futter aus Steinen, die aus Eisenoxyd angefertigt sind und Sellers bildet es, indem er die Grundlage aus reinstem Hämatit mit hydraulischem Cement und Wasserglas, die obere Schicht aus Stücken von Hämatit und geschmolzener, eisenoxydulreicher Schlacke herstellt.

---

[1]) Siemens, Engineering 1873, May 320. [2]) Berggeist, 1872 Nr. 30 31; Wagn., Jahresber. 1872, 67.

Was die wirklich erzielten Leistungen dieser mechanischen Puddelöfen betrifft, so lieferten die zu Dowlais in $1^1/_2$ Stunden 6 Centner Luppen; der Rotator von Siemens macht in 2 Stunden aus 20 Centner Erz 2 bis 3 Luppen von 9 bis 10 Centner Gewicht; der Spencer Ofen aus geschmolzen eingetragenem Eisen 10 Centner Schmiedeeisen in 25 Minuten und W. Sellers erhält aus 6 Centner ebenfalls flüssig aus einem Cupolofen eingelassenem Roheisen in 35 Minuten eine Luppe von gleichem Gewicht. Seine Oefen arbeiten schon zwei Jahre zu Edgemoore bei Philadelphia. Die um eine verticale Axe rotirenden Puddelöfen vermeiden zum grössten Theile die aus der Beschaffenheit des Futters herrührenden Uebelstände.

Es möge hier auch noch erwähnt werden, dass die Gasregenerativschweissöfen von Friedr. Siemens in Dresden für Steinkohlen, Holz, Torf u. s. f. eine immer ausgedehntere Anwendung finden. Abgesehen von einer beträchtlichen Ersparung an Brennstoff bieten sie durch die regulirbare Gasflamme den Vortheil, dass sie die höchste Schweisshitze gleichmässig erzeugen ohne Luftüberschuss, durch welchen das zu schweissende Eisen oxydirt wird, daher auch der Abbrand geringer ist, als bei gewöhnlichen Oefen. Auch die Gasschweissöfen von Ekman und von Lundin, letzterer für Sägespähne, mit Condensation des Wasserdampfes und Vorwärmung der Gase nach Siemens' Regenerativsystem, haben sich sehr bewährt z. B. in Prävali, Buchscheiden u. a. O.

Demnächst würde der Betrieb der mechanischen Puddelöfen einige Worte erfordern und der Danks'sche Ofen, von dem die ausführlichsten Resultate vorliegen, mag als Beispiel dienen, da die Manipulation bei den Uebrigen fast ganz gleich ist. Das Einschmelzen der Roheisencharge kann in dem stillgestellten Ofen selbst geschehen, doch ist das nicht besonders vortheilhaft, weil der Heerd verhältnissmässig tief ist und von der Flamme wenig berührt wird, während diese das Gewölbe desto mehr angreift. Zweckmässiger ist es jedenfalls, das Eisen schon flüssig in die Maschine zu bringen, sei es direct vom Hohofen oder von einem Cupolofen. In jenem Falle ist man aber immer auf die Qualität beschränkt, die der Hohofen gerade giebt, auch das Arrangement schwierig ohne den Platz vor demselben allzusehr zu beengen; in diesem Falle ist es dagegen möglich verschiedene Eisensorten zu gattiren, was meist geschehen muss, wenn man nicht ein durchaus reines Roheisen zu verarbeiten hat, daher ist die Anwendung eines guten Cupolofens vorzuziehen. Zugleich mit dem Eisen ist ein bedeutender Zuschlag von Puddelschlacke, Zängeschlacke und Walzsinter erforderlich, etwa 6 bis 7 Centner auf 20 Centner Roheisen, damit die Oxydation von Silicium und α-Kohlenstoff vorzugsweise durch den gebundenen Sauerstoff dieser Zuschläge sowie des Ofenfutters geschehen kann. Sobald nun der Ofen in langsame Rotation versetzt ist, wird zunächst in der sogenannten Feinperiode, die bei grauem

Roheisen 8 bis 15 Minuten dauert, der β-Kohlenstoff aufgelöst und das Silicium und Mangan oxydirt nebst einem Theile von Phosphor und Schwefel. Darauf tritt unter heftigem Aufwallen die Kochperiode ein, in welcher α-Kohlenstoff verbrannt und auf seine Kosten Eisen aus den Zuschlägen reducirt wird. Dieselbe dauert um so länger, je mehr α-Kohlenstoff vorhanden ist. Darauf sinken die glänzendweissen Eisentheilchen in der Schlacke nieder und ballen sich zu kleineren Klümpchen zusammen, die sich schliesslich zu einer einzigen Luppe von der Gestalt eines länglichen Brodes vereinigen. Bei dem Rotator von Siemens befinden sich auf dem Herde mehrere peripherische Rippen, welche die Klümpchen zu eben so vielen kleineren Luppen trennen. Bei dem Bilden dieser bis 10 Centner schweren Luppen überschlagen sich dieselben und wirken durch ihr Gewicht zerstörend auf das Ofenfutter. Es wäre daher vielleicht zur Schonung desselben besser, die Drehung des Ofens einzustellen, sobald sich die kleinen Klumpen gebildet haben und sie, wie jetzt bei dem gewöhnlichen Puddelofen geschieht, durch Handarbeit zu mehr oder weniger grossen Luppen, die sich auch besser handhaben und zängen lassen, zu vereinigen. Ueber den Verlauf der chemischen Reactionen geben die Analysen von J. G. Snelus[1]) Hüttenchemikers zu Dowlais, die er in seinem ausgezeichneten Berichte an das Iron and Steel Institute of Great Britain niedergelegt hat, Auskunft. Von ihnen sind im Nachstehenden als Beispiel diejenigen aufgeführt, welche von einer Charge lichtgrauem Cleveland- und einer von grauem Coneygree-Roheisen gemacht wurden. Von dem Cleveland-Eisen ist a. das ursprüngliche Roheisen, b. dasselbe nach dem Einschmelzen, c. 10 Minuten später, d. 20 Minuten nach dem Einschmelzen, e. die Luppe, f. der ausgewalzte Luppenstab.

	Fe	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	93·19	1·45	1·38	1·24	1·49	0·11	0·63
b.	95·03	2·83	—	0·82	0·91	0·09	—
c.	96·46	2·8	—	0·20	0·58	—	—
d.	98·08	1·17	—	0·05	0·52	—	—
e.	98·39	0·15	—	0·08	0·45	—	—
f.	97·13	0·15	—	0·04	0·47	0·04	0·14

Von den gleichzeitig genommenen Schlackenproben entspricht γ. der Eisenprobe c. und ε. derjenigen e. nach beendetem Processe; in γ. ist das Eisen nicht bestimmt worden und die Titansäure rührt aus dem Futter von Titaneisenstein her.

	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	S
γ.	—	—	21·54 (SiO₂ + TiO₂)		2·35	0·38
ε.	56·57	6·85	6·73	18·50	2·77	0·21

[1]) Snelus, Berggeist 1872, Nr. 30, 31; Dingl. pol. J. CCIV, 216.

Bei dem grauen Coneygree-Roheisen ist a. das Roheisen, b. nach dem Einschmelzen, c. 5 Minuten später, d. Luppenstab.

	Fe	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	93·29	0·16	2·74	2·53	0·63	0·13	0·92
b.	95·68	2·55	—	0·92	0·36	0·11	0·43
c.	96·55	0·27	—	0·07	0·18	0·29	0·05
d.	95·75	—	—	0·38	0·25	0·05	0·16

Es zeigte sich bei den vielen Versuchen, dass das Ausbringen an Luppen in Danks' Ofen in Folge der Reduction aus dem Eisenoxyde 10 bis 12 p. C. mehr betrug, als der Einsatz von Roheisen, während es bei den gewöhnlichen Puddelöfen meist um so viel weniger ist, namentlich bei siliciumreichem, grauem Roheisen.

Um die Qualität des gepuddelten Eisens, namentlich durch vollständigere Abscheidung von Schwefel und Phosphor, zu verbessern, hat man dem geschmolzenen Roheisen verschiedene Zuschläge gegeben. So wendete R. Richter[1]) zu Frantschach einen Zuschlag von Bleiglätte an und Gurlt auf Eisenwerken in Süd-Wales einen solchen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ p. C. von metallischem Blei, durch welchen bei allen nicht zu dickflüssigen Roheisenarten eine bedeutende Verminderung des Rothbruches erreicht wurde; endlich versuchte Crawshay[2]) zu demselben Zwecke einen Zuschlag von Eisenvitriol und Bleioxyd. Zur Beseitigung des von Phosphor herrührenden Kaltbruches wurde ein Zusatz von Flussspath oder Kryolith[3]) (Fluoraluminium) vorgeschlagen und Th. Scheerer empfahl zu gleichem Zwecke ein Gemenge von Chlorcalcium und Chlornatrium in gleichen Theilen, wovon 2 Pfund auf einen Satz von 4 bis 5 Centner Roheisen auf Hermannshütte bei Hörde genügten, den Phosphor zu entfernen[4]). Aus phosphorhaltigem Roheisen von Ilsede wurde mit einem Zuschlage von 1·20 p. C. Flussspath oder Fluorcalcium auf der Hütte zu Thale am Harz ein sehniges Eisen gepuddelt, das frei von Kaltbruch war. J. Henderson schlug auch in gleicher Absicht Flussspath beim Puddeln zu, wollte aber den Phosphor vorzüglich schon beim Feinen in den eisernen Gussformen eliminiren und soll auch auf der Rose-Clare-Hütte in Illinois und auf den Blochairn Ironworks in Schottland dabei ganz gute Resultate erzielt haben[5]). (Vergl. oben Feinen des Roheisens.) Bei einer Probe, die so mit Eisenoxyd und Flussspath behandelt wurde, enthielt nach den Analysen von E. Riley das Roheisen an Phosphor 1·14, das gefeinte Eisen 30 Minuten nach dem Abstiche 0·23, nach 40 Minuten 0·15, nach 50 Minuten 0·12, das daraus gepuddelte Stabeisen 0·07 und die

[1]) Richter, Dingl. pol. J. CLXI, 155; Polytechn. Centralbl. 1861, 1302. [2]) Crawshay, Revue univers. 1865, 2 livr. 342. [3]) Dingl. pol. J. CCIV, 482. [4]) Scheerer, Berggeist 1871, Nr. 33. [5]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1871, Nr. 15; Berggeist 1872, Nr. 59.

Puddelschlacke 0·52 p.C. Ohne Zweifel sind manche von diesen Zuschlägen sehr vortheilhaft, namentlich das Blei und die schmelzbaren Kalkverbindungen, doch kommt es dabei immer auf die besonderen Verhältnisse an, unter denen sie wirksam werden können, namentlich sind erforderlich Dünnflüssigkeit des zu behandelnden Eisens und sehr sorgfältige mechanische Mengung.

Die Untersuchungen des Eisens und der Schlacken in verschiedenen Stadien des Puddelprocesses, die schon vor längerer Zeit von Calvert und Johnson, Lan u. A. ausgeführt wurden, um die chemischen Reactionen während seines Verlaufes zu ermitteln und eine Theorie des Puddelns festzustellen, sind von Mehreren fortgesetzt worden. Zu denselben gehören R. Andree[1]) K. List[2]) zu Hagen, ferner über Schlacken, M. Mène[3]), A. Schilling[4]), Drassdo[5]), Ed. Urbin[6]), endlich C. W. Siemens[7]). Durch die Arbeiten dieser Herren ist die schon früher aufgestellte Theorie vollständig bestätigt worden und es kann jetzt als festgestellt angesehen werden, dass die Oxydation von α-Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan und Eisen wesentlicher durch den gebundenen Sauerstoff der Schlacke und der Zuschläge geschieht, als durch den der Luft, der nur in der Periode des Einschmelzens besonders wirksam ist. In dem ersten Stadium nach dem Einschmelzen löst das Eisen seinen β-Kohlenstoff wieder auf, daher unter Abscheidung des Siliciums als Kieselsäure der Gehalt an α-Kohlenstoff bedeutend zunimmt und der an β-Kohlenstoff verschwindet. Gleichzeitig oxydirt sich auch ein grosser Theil des Mangans. Erst nachdem diese Feinperiode bei grauem Roheisen beendet ist, tritt die Kochperiode unter Abscheidung des α-Kohlenstoffs und theilweiser Reduction von Eisen ein, wobei sich die abgeschiedenen Eisenkörner in dem Zustande des Stahls befinden. Dann tritt in der dritten Periode unter weiterer Entkohlung die Bildung des Weicheisens ein und in ihr wird der wesentlichste Theil des Phosphors, durch Aussaigerung von Phosphoreisen und phosphorsaurem Eisenoxydul, die in die Schlacke gehen, abgeschieden. Diese Bemerkungen mögen hier hinreichen; im Uebrigen muss auf die angeführten Arbeiten selbst verwiesen werden. Ein Blick auf die vorstehend angeführten Analysen von nach dem Danks'schen Verfahren erhaltenen Producten wird genügen, um zu zeigen, dass der Verlauf des Processes im Wesentlichen derselbe ist, wie im gewöhnlichen Puddelofen, nur ist die oxydirende Einwirkung des Sauerstoffes der Luft noch mehr ausgeschlossen, als bei diesem.

---

1) Andree, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1860, 16. 2) List, Programm der Gewerbeschule zu Hagen 1860, 1; Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingen. IX, 380; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 322. 3) Mène, Revue univers. 1864, 4 livr. 223. 4) Schilling, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 313. 5) Drassdo, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1863, XI, 170. 6) Urbin, Revue univers. 1867, 317. 7) Siemens, Practic. Mechan. Journ. 1868, Oct. 126; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 442; Wagn. Jahresber. 1869, 36.

III. Stahl.

Wohl bei keiner anderen Metallsubstanz sind in den letzten Jahren fast ausschliesslich durch Hülfe der chemischen Wissenschaften so riesige Fortschritte gemacht worden, in qualitativer und quantitativer Beziehung, als beim Stahl. Er wird heute aus Materialien erzeugt, die man früher als absolut untauglich dazu betrachtete; freilich stellt man auch nicht an alle Stahlsorten die gleichen Anforderungen, vielmehr modificirt man sie nach dem Zwecke, dem sie dienen sollen, und man verlangt etwas anderes von dem Stahl in einer Eisenbahnschiene, als von dem in einem Rasirmesser. Durch die Massenproduction und die wohlfeile Darstellung ist es möglich geworden, dieses Metall für Gegenstände zu verwenden, für die man vorher gar nicht daran denken konnte. Die Stahlproduction Deutschlands, die 1860 nur 506 000 Centner betrug, hat sich bis 1871 auf $3^1/_2$ Million Centner gehoben und nimmt gegenwärtig unter allen Ländern der Welt den ersten Rang ein, indem sie die Englands um eine Million und die Frankreichs um mehr als zwei Millionen Centner übertrifft.

Eigenschaften und Constitution des Stahls.

Ueber die mikroskopische Structur des Stahls hat C. Schott [1]) in Ilsenburg sehr schöne Beobachtungen gemacht. Wenn man nämlich die Bruchfläche von bestem Stahl unter sehr starker Vergrösserung betrachtet, so sieht man dieselbe mit einer Unmasse feiner glänzender Spitzchen, wie dicht aneinander gehäufte feinste Nadelspitzen, besetzt, die alle genau parallel zu einander stehen. Es sind das die Spitzen von Krystallen, die wahrscheinlich Octaëder und so gruppirt sind, dass alle Zwischenräume der Individuen von den dazwischen gelagerten genau ausgefüllt werden. Daher müssen ihre Axen und auch die gleichen Flächen aller Individuen genau parallel sein. Man erkennt das leicht an der Farbe des reflectirten Lichtes, wenn man die Bruchfläche hin und her wendet, dessen Nüance dabei über die ganze Fläche immer ganz gleich ist. Bei weniger gutem Stahl zeigen sich die Kryställchen zu Gruppen vereinigt, in denen sie zwar unter sich parallel stehen, doch in den einzelnen Gruppen verschieden. Das Licht wird daher nicht von der ganzen Bruchfläche gleichmässig reflectirt, sondern es zeigen sich helle und dunkle Stellen. Je härter, d. h. kohlenstoff-

[1]) Schott, Engineering 1867, Nov. 417.

reicher endlich der Stahl ist, desto mehr treten die Krystallspitzen hervor, je weicher, und je mehr er sich dem Schmiedeeisen nähert, desto flacher werden sie und stellen sich als kleine glänzende Lamellen oder Facetten dar. Die Grösse der Krystalle ist nicht maassgebend für die Qualität, indem dieselbe von der Art der Erkaltung und von der mechanischen Bearbeitung abhängt, indem ein sehr feines Korn durch anhaltendes Hämmern bei schwacher Rothgluth erzielt werden kann und bei sehr langsamer Abkühlung grössere Krystalle entstehen, als bei schneller; ihr vollkommener Parallelismus ist jedoch ein Beweis für die grosse Homogenität und die Güte des Stahls. Hiermit hängt auch zum Theil das Volumgewicht zusammen, da dieses desto grösser, je gleichartiger das Metall ist und je vollkommener seine Krystalle aneinander schliessen. Es ist daher beim Gussstahl am grössten.

Ueber den Einfluss der Kälte auf die Eigenschaften des Stahls haben Fairbairn, Sandberg, Spence u. A. Versuche angestellt und gefunden, dass durch dieselbe seine Elasticität bedeutend vermindert wird, ebenso seine Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche Stösse, während ein anhaltender Druck, durch den eine Erwärmung der gedrückten Theile hervorgebracht wird, aus eben diesem Grunde keine nachtheilige Folgen hat. Endlich liegen über das Härten des Stahls Untersuchungen von H. Caron[1]) vor. Er bestätigt, dass mit der Härtung immer eine Volumvermehrung und Verringerung des Volumgewichts verbunden ist. Erstere betrug bei einem weichen Würfel von 20·000 cbcm in der Rothglühhitze 21·557 und nach erfolgter Härtung 20·351. Ein Stahlstab verkürzte sich durch 30maliges Glühen und Ablöschen um $^1/_{10}$ seiner Länge, nahm aber dabei an Volumen zu und sein Volumgewicht verminderte sich von 7·818 auf 7·743. Das verschiedene Verhalten von weichem und gehärtetem Stahl glaubt er durch die Annahme zu erklären, dass der Kohlenstoff in ersterem als Graphit oder β-Kohlenstoff, in letzterem als α-Kohlenstoff, oder im chemisch gebundenen Zustande, existire, dass also Zersetzungen resp. Rückbildungen von Carbureten durch das Härten und Ablassen vor sich gehen. Da das Ablassen des glasharten Stahls aber bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur geschieht, so kann von der Zersetzung eines Carburetes dabei nicht wohl die Rede sein. Vielmehr ist die von Gurlt[2]) schon früher aufgestellte Hypothese wahrscheinlicher, dass die Härtung des Stahls auf einer Elasticitätserscheinung beruht, indem die durch Erhitzen von einander entfernten Molecule durch die plötzliche Abkühlung nicht Zeit haben, ihre der Temperatur entsprechende Annäherung zu bewirken, daher sie sich in dem Zustande mechanischer Tension befinden. ähnlich wie Blech oder Draht, die durch Auswalzen oder Ausziehen in

[1]) Caron, Compt. rend. LVI, 43, 211; Wagn. Jahresber. 1863, 10..
[2]) Gurlt, Gestaltungszustände des Eisens, Verhandl. d. naturhistor. Ver. f. Rheinl. u. Westfal. 1860, Bd. 17, Sitzungsberichte, 22.

kaltem Zustande hart geworden sind. Es spricht auch dafür das vermehrte Volum des Stahls im gehärteten Zustande und dessen Verminderung durch das Ablassen, d. h. abermaliges Erwärmen und langsames Erkalten, wobei sich die bisher entfernt gehaltenen Molecule gleichmässig zusammenziehen können. Um verbranntem oder zu weichem Stahle die Eigenschaft, Härte anzunehmen, zu geben, wendet man verschiedene Härtungsmittel an, die eine Verstählung der Oberfläche bewirken. Ein solches ist die Mischung von Kulicke[1]), die aus 12 Theilen Weinsäure, 60 Thran, 4 Kohlenpulver, 16 Beinschwarz, 20 Rindstalg, 10 Kaliumeisencyanür und 6 Theile gebranntem Hirschhorne besteht. Dagegen ist das Mittel von A. Müller zusammengesetzt aus 5 Theilen Chinarinde, 5 Hirschklauen, 2·5 Kochsalz, 1·5 blausaurem Kali, 1·5 Salpeter und 10 grüner Seife. Der zu behandelnde Gegenstand wird kirschroth mit dem Härtemittel bestrichen und schliesslich in kaltem Wasser rasch abgekühlt. Der chemische Vorgang besteht dabei in einer oberflächlichen Aufnahme von Kohlenstoff[2]).

Die Eigenschaften des Stahls werden auch durch Anwesenheit fremder Körper verändert; so wird er nach V. Eggertz durch 0·5 p.C. Kupfer vollkommen untauglich und rothbrüchig. Gruner[3]) fand, dass ein geringer Gehalt von Phosphor, 0·002 bis 0·003 p.C., noch nichts schade, da er in ganz gutem Heatonstahl 0·0023 bis 0·0030 davon fand. Caron[4]) endlich untersuchte das Verhalten von Silicium; er glühte eine Verbindung von Silicium und Eisen in Kohlenoxydgas und erhielt dabei, unter Aufnahme von α-Kohlenstoff, Stahl, während das Silicium als Kieselsäure ausgeschieden wurde.

Diese chemische Reaction würde um so bemerkenswerther sein, als bekanntlich sonst das Silicium den Kohlenstoff aus dem Eisen ausscheidet, und sie erklärt sich wohl nur durch das gleichzeitige Vorhandensein von Sauerstoff im Kohlenoxyde, welcher, wie die Theorie des Puddelns zeigt, zum Silicium eine grössere Verwandtschaft hat, als zum Kohlenstoff.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Stahls, namentlich des Bessemerstahls, liegt eine Reihe neuer Analysen vor, die wohl erwähnt zu werden verdienen, da sie über das Räthselhafteste unter den Metallen Aufklärung geben.

Nach A. Streng[5]) ist a. die Zusammensetzung von schweissbarem Heerdfrischstahl von Schmalkalden; b. Puddelstahl von Königshütte am Harz nach demselben; c. Obuchow's Kanonengussstahl nach Chodnew[6]); d. Martingussstahl von Leoben nach v. Eschka[7]);

---

[1]) Kulicke, Berggeist 1873, Nr. 62. [2]) Berggeist 1870, Nr. 12. [3]) Gruner, Compt. rend. LXX, 571; Wagn. Jahresber. 1870, 76. [4]) Caron, Compt. rend. LII, 1190. [5]) Streng, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1861, 348. [6]) Chodnew, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1861, 381. [7]) v. Eschka, daselbst 1869, 425 ff.

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	1·730	0·010	0·203	—	0·003	—
b.	1·380	Spur	0·006	Spur	—	0·012
c.	1·02	0·15	0·04	—	—	—
d.	0·512	—	0·131	0·055	0·010	Spur

Von Bessemerstahl folgen nachstehende Analysen: a. Steyrischer nach A. K. Kerpely[1]); b. ebensolcher (ibid.); c. von Neuberg nach v. Eschka; d. harter Werkzeugstahl und e. weicher Stahl von ebendaher nach demselben; f., g. und h. von Reschitza nach v. Lill und v. Eschka; i. und k. von Sandviken in Schweden[2]).

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Cu
a.	0·377	0·652	0·049	—	0·006	0·075	0·103
b.	0·004	0·645	0·052	—	0·008	0·072	0·067
c.	0·175	—	0·057	0·070	Spur	0·180	0·114
d.	0·474	—	0·977	0·052	0·015	0·941	0·120
e.	0·126	—	0·135	0·060	0·014	0·158	0·112
f.	0·207	—	0·179	0·056	0·011	0·429	0·075
g.	0·202	—	0·171	0·057	0·009	0·374	0·068
h.	0·267	—	Spur	0·133	0·023	0·074	0·067
i.	0·185	—	Spur	0·113	0·009	0·056	0·065
k.	0·550	—	0·017	0·016	0·015	0·031	Spur

Endlich ist noch eine Analysenreihe von Bessemer Stahl von M. Buchner[3]) von Interesse. Es sind Proben von gewalztem Stahl von Heft in Kärnthen, nach dem Härtegrade genommen, mit welchem der Gehalt an α-Kohlenstoff zunimmt, wogegen sich das Volumgewicht verringert.

Härtegrad .	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Vol.-Gew. .	7·7913	7·8279	7·8576	7·8562	7·8558	7·8718
Kohlenstoff.	1·35	1·15	0·85	0·72	0·53	0·11
Silicium . .	0·02	Spur	0·02	0·03	Spur	Spur
Mangan . .	0·06	—	—	—	—	—

Aus den vorstehenden Analysen von Bessemerstahl ergiebt sich, dass viele davon kein Stahl mehr, sondern hartes Eisen sind, z. B. der VII. Härtegrad von Heft und b. c. e. i. von Neuberg und Sandviken. Ein ähnliches Verhältniss zeigten die auf der Wiener Ausstellung von der Bessemerhütte Fagersta in Schweden mitgetheilten Analysen ihrer Producte; nämlich a. Stahl für weiche Bleche, Eisenbahnschienen u. s. w.;

1) Kerpely, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1865, 421. 2) Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1869, 425 ff. 3) Buchner, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1865, 85; Dingl. pol. J. CLXXVII, 376.

b. für Gewehrläufe und Maschinenachsen; c. für Schneidewerkzeuge und Sägeblätter; d. für Meissel, Drehstähle und dergleichen.

	αC	Si	P	S	Mn
a.	0·085	0·008	0·025	Spur	Spur
b.	0·25	0·036	0·022	Spur	0·234
c.	0·70	0·032	0·023	Spur	0·256
d.	1·05	0·067	0·028	Spur	0·355

Hieraus ergiebt sich, dass mit dem höchsten Härtegrade, der zu erreichen ist, der Gehalt an α C, Si, P und Mn zunimmt, dass aber der Kohlenstoff in allen Fällen für die Eigenschaften des Stahls hauptsächlich, ja ausschliesslich, entscheidend ist. Dass von ihm auch die Festigkeit des Stahls bedingt wird, wies F. E. Vickers[1]) nach. Dieselbe nimmt bis 1·25 α C zu und erreicht damit das Maximum gegen das Zerreissen, mit 108·60 Kg auf ein Quadratmillimeter Querschnitt.

Es wurde schon oben erwähnt, dass Caron sich, ähnlich wie im Roheisen, auch im Stahle den Kohlenstoff als in zwei Modificationen vorhanden vorstellt. Auch Calvert[2]) theilt diese Ansicht, weil, wie auch schon Karsten nachwies, gehärteter Stahl beim Auflösen in schwachen Säuren eine russartige Kohle abscheidet, während bei weichem eine graue graphitartige Masse von der Form des Stahlstückes zurückbleibt. Indessen hat L. Rinman[3]) gezeigt, dass letzteres nicht der Fall ist, wenn das Auflösen durch Wärme unterstützt wird. Dieses beweist, dass die abgeschiedene Masse nicht Graphit sein kann, der bekanntlich von den Säuren auch in der Siedhitze nicht oxydirt wird, vielmehr besteht sie, wie schon Karsten fand, aus einer angeblichen Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, die beim Verbrennen 80 bis 95 p. C. Eisenoxyd hinterliess, aber niemals constant war, und die er für ein Polycarburet hielt. Das Vorhandensein von β Kohlenstoff im Stahle und die Rolle, welche er nach Caron's Ansicht darin spielt, ist daher als mindestens noch sehr zweifelhaft anzusehen.

Ueber die Aufnahme von Kohlenstoff in weichem Eisen unter Bildung von Stahl experimentirte F. Margueritte[4]) und fand, dass reines Kohlenoxyd, das aus Oxalsäure mit Schwefelsäure dargestellt worden war, in der Glühhitze von Eisen zersetzt wird und dass dabei α C in Verbindung tritt, daher der Typus des Stahls ein Eisencarburet sei. Zu demselben Resultate führte L. Cailletet's[5]) Untersuchung der Gase in Cementirkästen. Es wurden 300 Kg Holzkohlenschmiedeeisen in Stäben von 1 cm Dicke im Cementirkasten mit $^1/_3$ Eichenkohle

[1]) Vickers, Revue univers. 1865 IX, 540; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1866, 44. [2]) Calvert, Compt. rend. LIII, 1259; Dingl. pol. J. 1863, 190. [3]) Rinman, Journ. f. prakt. Chem., C. 33. [4]) Margueritte, Compt. rend. LIX, 185, 376. [5]) Cailletet, Compt. rend. LX, 564; Dingl. pol. J. CLXXVII, 5.

und $^2/_3$ weicher Kohle gelagert, der Kasten gut lutirt und durch ein Rohr mit einer Wasservorlage und Aspirator verbunden. Die abgesogenen Gase hatten folgende Zusammensetzung: a. nach 8stündigem, b. nach 32stündigem, c. nach 60stündigem Glühen:

	CO_2	CO	H	N
a.	20·06	15·55	26·60	37·79
b.	00·00	15·30	39·80	44·90
c.	00·00	16·32	37·76	45·92

Das Eisen war nach beendetem Versuche stark cementirt, auch solches, welches mit feuerfestem Thon überzogen und daher mit der Kohle nicht in Berührung gewesen war. In der Vorlage zeigte sich keine Spur von Cyanverbindungen, daher angenommen werden muss, dass die Cementation hauptsächlich durch das Kohlenoxyd, zum kleinen Theile vielleicht auch durch den festen Kohlenstoff bewirkt worden war, wobei die durchschnittliche Gewichtszunahme 0·48 p. C. betrug. Auch Boussingault[1]) untersuchte die Kohlenstoffzunahme beim Cementiren von schwedischem Stabeisen mit 0·3 *α* C zu Unieux im Loiredepartement, und fand bei drei Proben eine Zunahme auf 0·8, 1·3 und 2·0 p. C. chemisch gebundenen Kohlenstoff.

Es war schon vor längerer Zeit von Christopher Binks[2]) die Behauptung aufgestellt worden, dass für die Bildung von Stahl aus weichem Eisen das Vorhandensein von Kohle-Stickstoffverbindungen absolut erforderlich sei. Auch französische Forscher unterstützten diese Behauptung und suchten den Einfluss des Stickstoffes nicht allein bei der Stahlbildung, sondern ihn auch im Stahle selbst nachzuweisen. H. Caron[3]) behauptete nämlich, dass die Cementirung, d. i. Kohlung des weichen Eisens, immer durch die Vermittelung von Cyanverbindungen geschähe, und er führte sie im Grossen zu Montataire aus, indem er als Cementirpulver Holzkohle mit Beimengung von Witherit, kohlensaurem Barium, zur Vermittelung der Cyanbildung benutzte; auch nahm er Steinkohle statt der ersteren. Fremy[4]) behauptete sogar, dass Stickstoff in den Stahl übergehe, wenn er auch nicht nachweisbar sei, und dass es von dem Stickstoffgehalt eines Roheisens abhänge, ob daraus Stahl werden könne oder nicht, daher dieser immer nur ein gekohltes Stickstoffeisen (*fer azotocarburé*) sei. Auch will J. Bouis[5]) im Stahle den Stickstoff durch Glühen im Wasserstoffstrome unter Bildung von Ammoniak nachgewiesen und davon in verschiedenen Stahlsorten 0·0014 bis 0·00059, in weissem Roheisen 0·0015 p. C. Stickstoff

[1]) Boussingault, Ann. chim. phys. XIX, 78; Wagn. Jahresber. 1870, 78. [2]) Binks, Repertory of patent inventions 1857, 113; Polytechn. Centralbl. 1857, 1389. [3]) Caron, Compt. rend. LII, 321, 626 u. a. f. [4]) Fremy, Compt. rend. LI, 567; Journ. f. prakt. Chem. LXXXIV 84 ff [5]) Bouis, Compt. rend. LII, 1195.

gefunden haben; ebenso L. Rinman[1]) in Cementstahl 0·016 und in Bessemerstahl 0·005 bis 0·016 p. C. Indessen wies F. Marguerite[2]) nach, dass zur Stahlbildung keineswegs Stickstoff erforderlich sei, indem sie durch Kohlenoxyd allein geschehen könne, und Rammelsberg[3]) zeigte, dass durch Glühen von Eisen in Stickstoff überhaupt kein Stickstoffeisen entstehen könne, da es nur durch Glühen von Eisenchlorür in Ammoniak gebildet werde, und dass der nach dem Auflösen des Eisens im Rückstande gefundene Stickstoff aus der Luft herrühre. (Vergl. oben Stickstoff bei Bestimmungsmethoden.) Schliesslich zeigte auch noch C. Stahlschmidt[4]), dass die Existenz von Stickstoffeisen in keiner Weise erwiesen sei, und ebenso konnten Graham, Stuart und Wm. Baker[5]) bei den sorgfältigsten Untersuchungen im Stahl keinen Stickstoff auffinden. Aus dem Angeführten geht nun hervor, dass die mit soviel Eclat in die Welt gesetzte Stickstofftheorie als definitiv explodirt angesehen werden muss. Zwar sind Cyan- und andere Stickstoffverbindungen für die Kohlung des Eisens günstig, aber keineswegs nothwendig, da sie durch die Gegenwart von Kohlenstoff und Kohlenoxyd erfolgen kann. Ferner ist als sicher anzunehmen, dass der Stahl aus Eisencarbureten zusammengesetzt ist; was für welche das aber sind, ist der Zukunft zu ermitteln vorbehalten. Vielleicht gelingt dies am besten, wenn man durch ein synthetisches Verfahren grössere Krystalle von Stahl künstlich darzustellen sucht, was gewiss möglich sein wird.

Darstellung des Stahls.

Die Erzeugung des Stahls geschieht gegenwärtig auf sehr mannichfaltige Weisen, während man bis vor 25 Jahren nur die Methoden der Entkohlung des Roheisens im Frischfeuer oder Puddelofen und der Kohlung des Schmiedeeisens im Cementirofen und Verfeinerung des erhaltenen Blasenstahls durch Gerben oder Umschmelzen kannte. Die älteren Methoden werden zunächst zu erwähnen sein.

Frischstahl. Ueber die Vorgänge bei der Stahlerzeugung im Frischheerde nach der Dauphiné-Methode, im Departement der Isère, hat C. Lan[6]) eine treffliche Arbeit veröffentlicht. Er kommt durch seine Analysen zu dem Schlusse, dass die Bestandtheile des Roheisens in gewisser Reihenfolge eliminirt werden, nämlich Silicium, Mangan,

---

1) Rinman, Journ. f. prakt. Chem. C, 33 ff. 2) Marguerite, Compt. rend. LIX, 185, 376. 3) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1862, 692 ff. 4) Stahlschmidt, Pogg. Ann. CXXV, 37. 5) Baker, Chem. Soc. J. 1864, [illegible]. 6) Lan, Ann. des mines XV, 85; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1860, [illegible]1; Dingl. pol. J. CLVI, 293.

Schwefel zuerst, α Kohlenstoff zuletzt, nachdem er sich bei grauem Eisen durch Auflösen des β C vermehrt hat, dass Kupfer aber nicht abgeschieden wird. Ferner, dass die Entkohlung nicht durch die Einwirkung des Gebläsewindes, sondern nur durch die an Eisenoxyden reiche Schlacke und die gaarenden Zuschläge geschieht; endlich dass ein heisser Ofengang und eine manganreiche Rohschlacke erforderlich sind, um die Stahlbildung leicht überwachen zu können, da eine solche nicht so energisch oxydirend wirkt, aber leicht die Verunreinigungen des Roheisens, wie Silicium, Phosphor und Schwefel aufnimmt.

Puddelstahl. In derselben Arbeit theilt Lan seine Untersuchungen über das Stahlpuddeln im Flammofen mit und O. Schrader[1]) veröffentlicht eine Reihe werthvoller Analysen von Metall- und entsprechenden Schlackenproben, die während des Processes genommen wurden und die hier nebeneinander gestellt folgen. Es sind a. Roheisen und entsprechende Schlacke nach dem Einschmelzen; b. nach beendetem Rühren mit dem ersten Puddelhaken; c. nach dem zweiten Haken; d. nach dem vierten; e. Anfang der Stahlbildung; f. Anfang des Luppenmachens; g. fertige Stahlluppe.

	Metall				Schlacke				
	α C	β C	Si	Mn	SiO_2	FeO	MnO	Al_2O_3	CaO
a.	2·246	2·154	1·260	6·721	14·436	60·643	18·763	5·638	0·520
b.	2·823	1·577	0·050	1·434	15·995	54·731	24·044	4·755	0·473
c.	3·165	1·235	0·030	1·227	15·419	57·226	21·506	5·348	0·411
d.	3·454	0·946	Spur	0·909	14·747	58·832	20·130	5·790	0·501
e.	2·173	0·577	Spur	0·595	15·336	57·359	21·417	5·475	0·413
f.	1·451	0·499	Spur	0·570	14·922	58·141	20·792	5·653	0·492
g.	1·000	0·300	Spur	0·570	14·586	60·017	19·062	5·816	0·519

Diese Analysen zeigen eine rasche Abnahme des Mangans und Siliciums, sowie das allmälige Verschwinden von β C unter gleichzeitiger Vermehrung von α C, der erst zu Anfang der Stahlbildungsperiode abgeschieden wird und dessen Oxydation noch in der Luppe fortdauert, was auch aus den einer jeden Stahlluppe entströmenden Flammen ersichtlich ist. Die Schlacke ist reich an Mangan und nur zu bedauern, dass ihr Gehalt an Schwefel und Phosphorsäure nicht bestimmt wurde, damit die Perioden kenntlich wurden, in denen sie abgeschieden werden. Ueber Blasen in Puddelstahlblechen beobachtete C. Peters[2]), dass sie entstehen durch Einwirkung von mechanisch eingeschlossenem Hammerschlag oder Schlacke auf rohe, d. h. kohlenstoffreiche Stellen und sich erst bei der Abkühlung bemerklich machen.

---

[1]) Schrader, Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingen. 1865, 24, 59, 64

[2]) Peters, Zeitschr. Verein deutscher Ingen. IX, 370.

Cementstahl. Ueber diese Art Stahl ist schon Mehreres bei der Constitution des Stahls mitgetheilt worden. David Forbes fand einen aus schwedischem Eisen zu Sheffield dargestellten Cementstahl, bestehend aus:

αC	βC	Si	P	S	Mn
0·627	0·102	0·030	0·000	0·005	0·120

Gegenüber der oben erwähnten Cyantheorie von H. Caron kam L. Gruner [1]) zu dem Resultate, dass die Cementirung des weichen Eisens durch Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff stattfinde, ohne dass die Gegenwart von Cyanverbindungen nöthig sei, dass dieselben aber günstig mitwirken.

Der Herzehlstahl wird genau auf die Weise erhalten wie das hämmerbare Gusseisen nach Eaton's Methode (s. oben), indem Stäbe eines sehr reinen Holzkohlenroheisens mit Zinkoxyd in einer geschlossenen Muffel so weit entkohlt werden, dass sie den Kohlenstoffgehalt des Stahls besitzen, worauf sie umgeschmolzen werden. Dieses Verfahren ist nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig, da in den seltensten Fällen Roheisen so frei von Schwefel, Phosphor und Silicium ist, dass es direct einen brauchbaren Stahl geben kann [2]).

Tiegelstahl. Das Rohmaterial für denselben war ursprünglich allein der beste Cementstahl, welcher in Stücke zerbrochen, nach dem Korne sortirt und in feuerfesten Tiegeln unter einer Decke von Glas und Borax geschmolzen wurde und als Gussstahl, Huntsmanstahl, *cast-steel*, *acier fondu*, in den Handel kam. In Deutschland nahm man aber zum Umschmelzen auch Frischstahl und Puddelstahl, namentlich haben die Gussstahlfabriken von Krupp zu Essen und die zu Bochum durch diese Rohmaterialien, die bedeutend billiger als Cementstahl waren, ihre grossen Erfolge erreicht. Der Härtegrad und Kohlenstoffgehalt wurde dabei durch Dosirung mit reinem Siegener Holzkohlen-Spiegeleisen regulirt. In neuester Zeit wird auch Bessemer-Stahl und Martin-Stahl als Rohmaterial dafür verwendet. Auch die schon von Karsten angegebene Methode der Gussstahlfabrikation durch Zusammenschmelzen von reinem Schmiedeeisen mit Spiegeleisen wurde zuerst von Krupp eingeführt und hat später eine weite Verbreitung gefunden. Ausserdem giebt es aber eine Unzahl von Recepten für Tiegelmischungen zu Gussstahl. So empfiehlt C. Cowper [3]) 1. 700 Theile Schmiedeeisen, 200 weisses Eisen, 100 Eisenoxyd und 8 rothes Blutlaugensalz; 2. 500 Theile alten Stahl, 500 Schmiedeeisen und 14 rothes

[1]) Gruner, Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1870, 333; Wagn. Jahresber. 1870, 70. [2]) Wochenschrift des Schles. Ver. f. Berg- u. Hüttenwesen 1860 Nr. 26; Dingl. pol. J. CLVII, 235. [3]) Cowper, London Journ. of arts etc. 1861, May, 281.

Blutlaugensalz; 3. 350 Theile alten Stahl, 350 Schmiedeeisen, 100 Eisenoxyd und 7 Blutlaugensalz; endlich 4. 1000 Theile Schmiedeeisen, 75 Eisenoxyd und 28 Blutlaugensalz. Ferner schlagen J. und D. Bower [1]) vor, 40 Kg Schmiedeeisen mit 625 g Eisenchlorid, 360 bis 500 g Kohle, Kochsalz und Braunstein zusammenzuschmelzen, um Gussstahl zu erhalten! Schliesslich möge noch die wunderliche Idee des um die Stahlfabrikation sonst sehr verdienten Obuchow [2]) erwähnt werden, dass Arsen ein wesentlicher Bestandtheil guten Gussstahls sei und daher der Mischung zugesetzt werden müsse. Hieran reihen sich eine Menge anderer Zuschläge von Metallen, durch welche der Tiegelstahl bedeutend verbessert werden soll. So sollte der vorzügliche indische Wootz Aluminium enthalten, doch fand Rammelsberg [3]) keine Spur davon, vielmehr war die Zusammensetzung:

αC	Si	P	S	Vol.-Gew.
0·867	0·136	0·009	0·002	7·822

Eben so wenig konnte von H. Schwarz [4]) in Longmaid's Gold- und Platin-Stahl eine Spur dieser Metalle entdeckt werden. Titan-Stahl wurde von R. Mushet [5]) zu Coleford dargestellt, indem er Titaneisensand von Taranaki in Neuseeland, oder Titaneisenstein, Ilmenit, von Egersund in Norwegen, mit Kohle in geschlossenen Gefässen reducirte und von diesem titanhaltigen Metalle gewöhnlichem Gussstahl gewisse Portionen zusetzte. Dieser Titan-Stahl, welcher übrigens höchstens 0·5 p. C. Titan enthält, soll seine Härtung durch Kalthämmern erhalten, einen dichten Bruch haben und sorgfältige Behandlung beim Schmieden erfordern.

Endlich ist noch des Wolfram-Stahls, auch Mushet's Special-Stahl genannt, zu gedenken [6]). Der Wolfram-Stahl wurde zuerst 1855 von Dr. Köller auf der Dietrich'schen Hütte zu Mutterhausen in Oesterreich dargestellt und erst später bemächtigten sich R. Mushet auf den Titanic Forest Steel Works zu Coleford und die Franzosen dieses Materials. Letztere wollten durch Legirung mit 0·12 bis 1 p. C. Wolfram die Festigkeit bedeutend vermehrt finden und einen Stahl von eigenthümlichem Bruche mit dicht geschlossenem Korn und moiréähnlichem Glanze erhalten haben, doch gelang es zu Imphry nicht mehr als einige Tausendstel Wolfram in den Stahl einer Bessemer-Charge zu

[1]) Polytechn. Centralbl. 1861, 1020. [2]) Obuchow, Dingl. pol. J. CLVI, 18. [3]) Rammelsberg, Ber. Chem. Ges. 1870, 460. [4]) Schwarz, Dingl. pol. J. CLXII, 76. [5]) Mushet, Repert. of patent inventions 1860, 116, 128, 131; Dingl. pol. J. CLV, 317; Mechan. Magaz. 1870, April, 241. [6]) Caron, Ann. chim. phys. LXVIII, 43; Dingl. pol. J. CLXXII, 43; Leguen, Compt. rend. LXIII, 916, LXIV, 649, LXVIII, 592; Vergl. auch Heeren, Mittheil. d. Hannov. Gewerbevereins 1872, 125 und Kiek Deutsche Industrie-Ztg. 1872, 346.

bringen, ebenso zu Terrenoire, wo Leguen nur 0·558 p. C. Wolfram damit legiren konnte. Der so erhaltene Stahl war sehr weich, fest und liess sich gut härten, also wird ihm der unbedeutende Gehalt an Wolfram nichts geschadet haben. Dagegen gelang es Mushet, bedeutend mehr davon in seinen Tiegelstahl zu bringen. Derselbe enthielt a. nach Heeren; b. und c. nach Gintl und Janowsky; d. nach L. Gruner [1]):

	Wo	αC	Si	Mn
a.	8·3	—	—	1·73
b.	8·813	0·424	0·760	2·575
c.	8·741	0·386	0·759	2.480
d.	7·98	1·40	0·24	—

Dieser Mushet-Special-Stahl ist im ungehärteten Zustande so hart, dass er von keiner Feile angegriffen wird, er lässt sich glühend gut schmieden, und wird erst weich, wenn er auf gewöhnliche Weise gehärtet wird! Hierfür ist Heeren die Autorität.

Auch die Kunst des Stahlgiessens hat ganz ungeahnte Fortschritte gemacht. Auf der Londoner Ausstellung von 1851 wurde noch ein von Krupp gegossenes Kanonenrohr von sechspfündigem Kaliber als ein Wunder der Gussstahltechnik angestaunt, und 1873 stellte dieselbe Firma in Wien einen Stahlblock von 52 500 Kg oder 1050 Centner Gewicht, bestimmt für ein Kanonenrohr, aus. Zum Gusse desselben hatten 1800 Schmelztiegel, wovon jeder 30 Kg Inhalt hatte, in kürzester Zeit nacheinander in dieselbe Form entleert werden müssen!

Auch die berühmte Bochumer Stahlfabrik zeigte sich würdig vertreten durch ein Pumpengestänge von 5 500 Kg, eine Schiffsschraube von 9000 Kg, einen Dampfcylinder von 7000 Kg Gewicht, sowie durch ihren unübertrefflichen Façonguss, wie Glocken, Eisenbahnräder u. s. w. Die Stahlfabrik von Obouchow bei St. Petersburg glänzte mit einem Gussstahl-Kanonenrohre von 40 911 Kg Schwere. In England nehmen gegenwärtig die River Don Steel Works von Vickers, Sons & Co. zu Sheffield den ersten Rang für Massen- und Façonguss ein und liefern Gussstücke bis zu 500 Centner schwer. Die Möglichkeit, so colossale Güsse aus Tiegeln mit nur 60, höchstens 100 Pfund Inhalt zu machen, ist allein durch die zweckmässige Einrichtung der Giesshütten und die fast militairische Abrichtung der Arbeiter gegeben, welche ihre Tiegel in so regelmässiger Folge ausgiessen, dass in jeder halben Secunde einer entleert ist, ohne dass im Giessen die geringste Unterbrechung stattfindet. Als eine besondere Art von

[1]) Gruner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1873 142.

Tiegelstahl, welcher den Ausgangspunkt für eine ganz neue Methode der Stahlfabrikation gebildet hat, ist hier noch der Uchatius-Stahl anzuführen. Derselbe war vertreten durch die Fabrikate von C. R. Ulff in Wikmanshytta in Schweden, der einzigen Hütte, wo er noch im Grossen aus gutem granulirten Roheisen mit etwas Kohlenpulver und einem Zuschlage von reichen 70procentigen Eisenerzen von Bispberg in Graphittiegeln erzeugt wird. Er ist sehr zähe und hart, doch ist grösste Reinheit der dazu verwendeten Rohmaterialien die erste Bedingung, die nicht leicht zu erfüllen ist. Hauptmann Franz Uchatius, jetziger General und Erfinder der sogenannten Stahlbronze, die aber gar kein Stahl, sondern gewöhnliche, rasch abgekühlte Bronze ist, patentirte sein Verfahren schon 1856 und die ersten damit erzielten Resultate bei der französischen Nordbahn, in Sheffield und Newburn in Amerika gaben ganz befriedigende Resultate, die aber später nicht anhielten, offenbar weil nicht immer geeignete Materialien zu beschaffen waren. Auch griffen die reichen Eisen- und Manganoxyde, welche als entkohlender Zuschlag angewendet wurden, die Tiegel sehr gewaltsam an und durch die so gebildete Schlacke entstanden viele andere Unzuträglichkeiten, die verschwanden, sobald man gelernt hatte statt der Tiegel den Herd eines Flammofens anzuwenden.

Flammofen-Gussstahl. Grössere Massen von Stahl im Flammofen unter einer Schlackendecke zu schmelzen war oft, doch immer mit schlechtem Erfolge versucht worden. Erst C. Lan [1]) war im Stande, 1858 ein genügendes Resultat auf der Sandsteinsohle eines Flammofens, die auch von unten erhitzt wurde, zu erzielen und seit dieser Zeit datirt die Fabrikation des Flammofen-Gussstahls, die aber erst durch Einführung der Siemens'schen Regenerativ-Feuerung zu ihrer heutigen Sicherheit gelangte. Sie wurde zuerst im Grossen von E. und P. Martin zu Sireuil im Jahre 1864 in Frankreich ausgeführt und war anfangs das Uchatius'sche Verfahren im Flammofen, das später jedoch so modificirt wurde, dass dem geschmolzenen Roheisen ausser reichem Eisenstein weissglühend gemachte und theilweise oxydirte Schmiedeeisen- und Stahlabfälle portionenweise zugesetzt wurden. Die schon vor 40 Jahren patentirte Methode von Heath bestand gleichfalls im Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen, daher der Martin-Process der neueren Zeit eine Combination der Methoden von Uchatius und Heath ist, und statt in Tiegeln, in einem Siemens'schen Regenerativ-Schmelzofen ausgeführt wird [2]). Die erste grössere Martin-Stahlhütte wurde zu Firminy im Loiredepartement angelegt, und bestand aus zwei Siemens-Schmelzöfen

1) Lan, Bullet. de la société d'industrie minérale. IV, 572; Dingl. pol. J. CLIV, 105. 2) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, 364.

und zwei gewöhnlichen Flammöfen zum Glühen des Roheisens und der Schmiedeeisen- oder Stahlabfälle [1]). Das Roheisen ist aus manganreichem Magneteisenstein von Mokta-el-Hadid dargestellt, sehr rein, und kann weiss oder halbirt angewendet werden und da der Process einen langsamen Verlauf hat, so ist er leicht zu reguliren [2]). Es werden 900 Kg Roheisen bis zur Weissglühhitze vorgewärmt, unter einer Decke von Schlacke, die aus Hohofenschlacke und Quarzsand zusammengesetzt ist, im Siemens-Ofen rasch niedergeschmolzen und dann jede halbe Stunde eine Portion von 900 Kg weissglühende Eisenabfälle nachgesetzt, bis das Metall eine teigige Consistenz angenommen hat und fast Schmiedeeisen geworden ist, wobei gelegentlich Zuschläge reichen Eisenerzes gemacht werden. Dann erfolgen abermals mehrere Einsätze von etwa zusammen 800 Kg Roheisen und mit ihnen die Aufschmelzung der ganzen Masse zu einem dünnflüssigen Stahl, der in Formen abgestochen wird [3]). Jede Charge dauert etwa 10 Stunden und es werden täglich zwei gemacht, während die übrige Zeit für Ofenreparaturen verwendet wird; sie liefert ungefähr 3 500 Kg oder 70 Centner Stahl. Zu Munkfors und Lesjöfors in Schweden wendet man als Brennmaterial gedörrtes Holz an und condensirt den in den Gasen enthaltenen Wasserdampf in einem Lundin'schen Injectionscondensator. Die Oefen fassen daselbst nur 20 bis 30 Centner und man kann in ihnen geschmolzenes Weicheisen darstellen, das sich sofort zu Nageleisen oder Draht auswalzen lässt.

Fast genau dieselbe Methode hat C. W. Siemens in England [4]) zu Birmingham, Bolton und Newport, bei Middlesborough, angewendet. Der Schmelzofen ist ganz nach dem Regenerativprincip gebaut, hat aber Gewölbe aus Dinas-Quarzziegeln und der Herd ist aus dem thonig-sandigen „Ganister“ von Sheffield gemacht. Die Rohmaterialien bestehen aus schwedischem Holzkohlen-Roheisen, Luppenstäben, Stahlabfällen, Rotheisenstein und Spiegeleisen. Das letztere wird zur Rückkohlung zugesetzt, nachdem die ganze Masse im teigigen Zustande war. Statt nun teigiges, stahlartiges Schmiedeeisen auf die beschriebene Art darzustellen und es dann mit Roheisen zu Stahl aufzuschmelzen, hielt Siemens es für zweckmässiger, dasselbe direct aus reinem Hämatit-Roheisen nach der Methode von Uchatius, durch Zusatz von reichem Eisenerze, namentlich Mokta-Erz aus Algier und Somorostro-Erz aus Spanien zu erzeugen, und das so erhaltene schwammige oder zusammengesinterte Schmiedeeisen mit Spiegeleisen aufzuschmelzen. So entstand der Stahlprocess, der jetzt zu Landore, bei Swansea, angewendet wird. Der neue Stahlprocess von Siemens, beziehungsweise

[1]) Practic. Mechan. Journ. 1867, 235; Wagn. Jahresber. 1868, 76. [2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 112. [3]) Engineering 1867, Dec. 540. [4]) Siemens, Berggeist 1869, Nro. 19.

Uchatius, zu Landore war auf der Ausstellung durch Modelle, Zeichnungen, Proben von Eisenluppen und Gussstahl und eine Schrift über die Geschichte und Ausführung der Methode vortrefflich illustrirt. Was seine praktische Tragweite betrifft, so möge gleich hier gesagt werden, dass er das beste Rohmaterial, frei von Schwefel und Phosphor, dabei manganhaltige und reiche Eisenerze, und zur Darstellung des Spiegeleisens aus ihnen ein ganz reines Brennmaterial erfordert, Bedingungen, denen die englischen Materialien fast gar nicht und die anderer Länder nur ausnahmsweise entsprechen. Daher wird der Process, so elegant er sonst ist, immer nur auf einen beschränkten Kreis angewiesen sein. Auf den Siemens Steel Works zu Landore werden 6 Tonnen oder 120 Centner Cumberland-Hämatitroheisen Nro. 3 oder 4 in dem Regenerativ-Stahlofen eingeschmolzen und dann bis 30 Centner reiches Eisenerz zugesetzt, wie das Mokta-Erz, welches besteht aus:

Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO_2	Glühverlust
79·74	6·43	2·92	0·52	0·25	4·75	5·11

Hierbei bildet sich unter stetem Aufkochen, in Folge der Oxydation des Kohlenstoffes, eine teigige schwammige Eisenmasse, welche nur noch 1 p.C. αC enthält. Alsdann wird ein Zusatz von 9 bis 10 p.C. Spiegeleisen gegeben und die Charge zu Stahl aufgeschmolzen, der in eine fahrbare Giesspfanne abgestochen und in Formen gegossen wird. Ueber den Entkohlungsprocess geben die Analysen von Hackney und Willis Aufschluss. Es hielten das eingeschmolzene Roheisen a. und die späteren Proben nach Stunden:

	a.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
αC	1·90	1·80	1·70	1·65	1·60	1·10	0·60	0·20
Si	0·570	0·233	0·183	0·050	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Mn	1·14	0·576	0·200	0·080	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.

Durch die oxydirende Wirkung des zugeschlagenen Eisenoxydes werden nicht nur Silicium und Mangan fast vollständig, sondern auch Schwefel und Phosphor zum grossen Theile abgeschieden.

Ausser diesem Entkohlungs- oder Uchatius-Processe im Regenerativstahlofen hat nun Siemens in neuerer Zeit, wie schon oben bei der Darstellung des Schmiedeeisens aus Erzen und in rotirenden Oefen erwähnt wurde, eine directe Darstellungsmethode aus Erzen in dem sogenannten Rotator, auf den Sample Steel Works in Birmingham, den River Don Steel Works von Vickers, Sons & Co. zu Sheffield und zu Blochairn, durch Reduction oder wie er es nennt, Präcipitation, angewendet. Der oben erwähnte und mit einem 7 Zoll dicken Bauxitfutter versehene Ofen wird mit 20 Centner reinem Eisenerz von Erbsen- oder Bohnengrösse besetzt bei lang-

samer Umdrehung; nach 40 Minuten folgen dann 5 bis 6 Centner reine Kohlen in Stückchen und bei beschleunigter Rotation findet unter eintretender Schmelzung eine kräftige Reduction des Eisens statt, wobei das gebildete Kohlenoxydgas durch zugeführte heisse Luft verbrannt wird. Nach etwa zwei Stunden ist der grösste Theil des Eisens, etwa 80 p. C., zu Metall reducirt, worauf dann die Schlacke abgelassen wird und sich etwa 10 Centner Weicheisen auf dem Heerde befinden. Dieses wird entweder, wie oben beschrieben, zu Luppen geballt, die dann in einem Stahlschmelzofen mit Spiegeleisen zu Stahl umgeschmolzen werden, oder diese Umschmelzung geschieht nach Zusatz von 10 bis 15 p. C. Spiegeleisen im Rotator selbst; doch hält Siemens das erstere Verfahren für vortheilhafter. Das Ausbringen aus dem Erze ist je nach der Beschaffenheit desselben verschieden. So gaben bei Vickers & Sons sehr reiche Erze aus einer Tonne 14 bis 15 Centner Weicheisen, dagegen ärmere Erze, die mit Kalkzuschlag zu Blochairn verarbeitet wurden, nur 2·8. 4·56 und 4·8 Centner. Dieses geringe Ausbringen beweist, dass die directe Eisendarstellung sich nur bei reichen Erzen lohnt, während die ärmeren nur mit Vortheil im Hohofen zugute zu machen sind, der überdies durch seine Tag und Nacht ununterbrochen stattfindende Massenproduction jede Siemens-Stahlhüttenanlage überflügelt. Nach Siemens'[1]) Angabe ist der Brennstoffverbrauch bei dieser Methode für 20 Centner Weicheisen 28 Centner, und für ebensoviel Stahl 30 Centner gute Steinkohle: doch ist darüber wohl nichts Genaues festgestellt, da die Methode sich noch im Stadium des Experimentes befindet.

Bessemerstahl. Wohl selten hat eine Erfindung eine so lehrreiche Geschichte gehabt, als diejenige von Henry Bessemer, aus geschmolzenem Roheisen durch Einblasen von gepresster Luft ohne sonstige Anwendung von Brennmaterial Schmiedeeisen oder Stahl darzustellen. Bessemer's ursprüngliches Streben war auf die Erzeugung von Schmiedeeisen gerichtet, um den mühsamen Puddelprocess überflüssig zu machen; dass ihm das nicht gelingen würde, dass aber seine Idee bestimmt sei die grossartigste Stahlerzeugungsmethode zu entwickeln, hat er wohl kaum geahnt. Sein erstes englisches Patent datirt vom 15. März 1856. Bessemer's eigene Versuche sowie die 1857 in Woolwich ausgeführten, gaben ein zwar kohlenstofffreies, aber rothbrüchiges und verbranntes Schmiedeeisen, das noch die ganze Menge an Schwefel und Phosphor des Roheisens enthielt.

Auch die Versuche, durch unvollständiges Entkohlen Stahl darzustellen, gaben kein brauchbares Product, weil das englische Roheisen dafür zu unrein war; die besten Resultate wurden noch mit schwedi-

[1]) Siemens, Iron 1873, March Nro. 11.

schem Holzkohlenroheisen erzielt. Deshalb wurde der Schwerpunkt der Versuche auf Anrathen von Grill, dem Director des schwedischen Eisencomptoirs, nach Schweden verlegt, und daselbst auf der Hütte des Herrn G. F. Göransson zu Edsken, bei Gefle, 1858 fortgesetzt, wobei wirklich Stahl, der brauchbar war, erhalten wurde. Dieses Resultat führte dazu, statt wie bisher in dem feststehenden Convertor, in dem beweglichen Sturzofen auch in England mit bestem Roheisen die Versuche 1859 wieder fortzusetzen, nachdem R. Mushet zu Coleford 1860 die Anwendung von Siegener Spiegeleisen zum Dosiren des geschmolzenen Weicheisens mit Kohlenstoff empfohlen hatte. Dieselbe Methode wurde dann 1861 von Jackson frères in Bordeaux eingeführt, 1862 von P. Tunner in seinem Berichte über die Londoner Ausstellung empfohlen und endlich 1864, nach achtjährigem Ringen in Essen, Hörde, Turrach, Heft, Neuberg und Graz, theils nach dem älteren sogenannten schwedischen Verfahren, mit Unterbrechung der Entkohlung, theils nach dem englischen, mit Rückkohlung mittelst Spiegeleisens, zur Ausführung gebracht. Inzwischen hatten auch die Versuche in Schweden in Folge von A. Grill's Bemühungen, durch Anwendung einer eisenreichen Schlacke, Verstärkung und bessere Vertheilung des Windes u. s. f., günstigeren Fortgang. Die Blasezeit für eine Charge dauerte dabei in Schweden nur 7 bis 10 Minuten, in Sheffield mit schwedischem Roheisen dagegen 25 Minuten. Das erhaltene Product litt aber immer noch an Unregelmässigkeit, und selbst John Brown, der zur Zeit auf seinen Atlas Works zu Sheffield am meisten mit der Methode operirt hatte, erklärte noch in der Jury von 1862 das Bessemermetall für kohlenstoffreiches geschmolzenes Schmiedeeisen, das häufig Ungleichheiten habe, wenig Elasticität besitze, keine brauchbare Härtung annehme, und für Federn und Schneidewerkzeuge untauglich sei [1]. Das beste Product wurde noch immer aus schwedischem Material erhalten und H. Bessemer erklärte 1862 selbst vor der Jury, dass für Schneidewerkzeuge passender Stahl aus seinem Metalle nur durch Umschmelzen in Tiegeln bei Zuschlag von Holzkohle und Braunstein erhalten werden könne! [2])

P. Tunner beschrieb darauf in seinem Berichte über die Ausstellung von 1862 den Process, wie er ihn auf der Hütte von John Brown in Ausführung sah. Es wurde graues Hämatitroheisen aus Cumberland (s. Analysen von Bessemerroheisen oben beim Roheisen) im Flammofen umgeschmolzen und 60 Ctr. davon in den umgekippten Convertor abgestochen, der im Boden 49 Oeffnungen von $^3/_8$ Zoll Durchmesser hatte und Gebläsewind von 17 bis 18 Pfd. Pressung auf den Quadratzoll erhielt. Er war mit einem Futter von thonig-sandiger Beschaffenheit,

---

[1]) Karmarsch, Zollvereinsländ. Ber. über die Londoner Ausstellung von 1862, II, 606 ff. [2]) Vergl. den Aufsatz über Mangan S. 848.

Ganister, ausgestampft und der Hals mit feuerfesten Steinen ausgemauert. Statt die Düsen in die Sohle des Sturzofens einzusetzen, bringt man sie neuerdings wieder an der Seite an, wie z. B. zu Wednesbury, wo acht Düsen, jede mit neun Oeffnungen, angewandt werden. [1]) Die Convertoren werden jetzt meist mit hydraulischen Vorgelegen, doch oft auch durch directe Dampfkraft bewegt. Wenn die Charge eingebracht ist und der gepresste Wind das Eisenbad gewaltsam durchbricht, finden durch seine oxydirende Einwirkung heftige Reactionen in demselben statt, die sich auch in dem Erscheinen von Flammen äusseren, welche aus dem Halse hervorbrechen und als Kennzeichen für den Gang des Processes benutzt werden. Diese sind natürlich bei verschiedenen Eisensorten verschieden. Bei dem in England jetzt fast ausschliesslich verarbeiteten Hämatit-Bessemereisen mit hohem Silicium- und Kohlenstoffgehalt lassen sich folgende Perioden unterscheiden, die je nach dem Hitzegrade und der Zusammensetzung des Roheisens, sowie der Menge der eingeblasenen Luft, mehr oder weniger schnell verlaufen. Die erste Periode von 5 bis 6 Minuten Dauer entspricht der Feinperiode des grauen Roheisens im Puddelofen; während derselben strömt aus dem Convertorhalse eine schwach leuchtende, röthlich-braune bis gelbe Flamme mit vielen in brillantem Lichte strahlenden Funken, herrührend von verbrennendem Silicium und mit dünnem Rauche. Dann tritt die zweite oder Kochperiode von fast gleicher Dauer ein, während welcher unter stürmischer Oxydation des grössten Theiles von α Kohlenstoff und Verbrennung von Mangan und Eisen bei häufigeren Explosionen, die Flamme stark leuchtend und rauchend ist. Die Intensität des Leuchtens lässt dann langsam nach und in der ebenfalls einige Minuten dauernden dritten oder Entkohlungsperiode zeigt die Flamme viele bunte Farben, namentlich an den Rändern, in violetten, grünlichen und bläulichen Nüancen; gegen das Ende nimmt die Masse der Flamme rasch ab und hört plötzlich auf. In dieser Periode ist der Rest von α Kohlenstoff verbrannt und das Metall in das Stadium von weichem, meist verbranntem, Schmiedeeisen getreten; in dem jetzt ruhigen Bade befindet es sich jedoch in höchst dünnflüssigem Zustande. Darauf wird der Convertor zurückgekippt, der Wind abgesperrt und zur Rückkohlung schnell 5 bis 10 p. C. geschmolzenes Spiegeleisen eingelassen, dann mit wieder angelassenem Winde nochmals auf und nieder gekippt, worauf die Charge, nach etwa 20 bis 24 Minuten im Ganzen, zum Giessen fertig ist. Mit dem Einbringen des Spiegeleisens erscheint nochmals eine Flamme, die von der Reaction des α Kohlenstoff auf absorbirten Sauerstoff in dem Metallbade herrührt. Durch den Zusatz von Spiegeleisen, welches einen vorher ermittelten Gehalt von α Kohlenstoff hat, wird

[1]) Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenw. 1866, XIII, 193; Dingl. pol. J. CLXXXII, 170.

dem gänzlich entkohlten Eisen davon so viel mitgetheilt, dass es wieder den Zustand des Stahls annimmt, den es schon einmal, am Ende der zweiten Periode, hatte.

Nach vielfachen Versuchen hat sich in England das graue Hämatitroheisen von Barrow-in-Furness, Cleator Moore und Workington als am geeignetsten gezeigt und dasselbe wird auch häufig auf dem Continente angewendet. Es enthielten a. Cumberland-Hämatit-Roheisen Nr. 2½ bis 3; b. ebensolches von Workington Nr. 1; c. dito Nr. 2; d. dito von Cleator Moore. (Vergl. auch oben Hochofenbetrieb und Constitution des Roheisens).

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Ca
a.	0·08	3·30	4·50	0·04	0·09	0·57	—
b.	3·89		2·38	Spr.	0·01	0·098	Spr.
c.	0·236	3·852	2·195	0·070	0·012	0·153	0·062
d.	4·44		1·29	0·09	0·01	0·03	Spr.

Die vorstehenden Analysen zeigen ein gaares und reines Roheisen von hohem Kohlenstoff- und Siliciumgehalt; dagegen ist der Gehalt an Mangan nur unbedeutend und bei den meisten auf dem Continente erblasenen Arten von grauem Bessemereisen bedeutender. Man sucht daselbst sogar möglichst viel Mangan hineinzubringen, weil es als Indicator für den Grad der Entkohlung gebraucht wird. Der Gehalt an Silicium ist dagegen bei allen Arten möglichst hoch, weil angenommen wird, dass von seiner Verbrennung der Temperaturgrad des Eisens im Convertor wesentlich abhängt, worüber Näheres unten.

Weisses Roheisen ist gleichfalls oft zur Fabrikation von Bessemerstahl versucht worden, doch hat es bisher nur beschränkte Anwendung gefunden, weil es im Convertor nicht die erwünschte Temperatur erreicht. Deswegen hat bei demselben Tunner[1]) die Anwendung von heissem Winde und R. Richter[2]) einen Zuschlag von Blei oder Bleioxyd zu der Charge vorgeschlagen, um durch die Verbrennung des Bleies die Temperatur zu steigern. Das erstere Verfahren wird schon lange auf dem von Gienanth'schen Werke zu Kaiserslautern und zu Maximilianshütte bei Regensburg angewendet und auch H. Franke[3]) sieht in heissem Winde von wenigstens 500° C. den einzigen brauchbaren Ersatz für das fehlende Silicium. Dagegen werden zu Neuberg in Steyermark von Stockher seit 1867 in zu kalte Chargen 50 bis 60 Pfd. Kohlenstaub und 8 Pfd. Kochsalz mit dem Winde eingeblasen

[1]) Tunner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 173. [2]) Richter, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 219, Dingl. pol. J. CLXXVI, 28. [3]) Franke, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 488; Wagn. Jahresber. 1872, 95.

und soll durch Verbrennen des ersteren eine höhere Temperatur erzielt werden [1]).

Wie bereits angedeutet wurde und weiter unten noch ausführlicher besprochen werden soll, wendet man bei dem Bessemerprocess in Sturzöfen zwei principiell verschiedene Methoden an; nämlich die der partiellen Entkohlung und die der Rückkohlung. Bei der ersteren wird der Process nach Beendigung der Kochperiode unterbrochen, wenn das Metall sich im Zustande des Stahls befindet; bei der anderen dagegen wird die Charge todtgeblasen, d. h. aller α Kohlenstoff entfernt und erst durch den Zusatz von Spiegeleisen die erforderliche Dosis davon wieder hineingebracht. Die Entkohlungsmethode wird bei maganreichem Roheisen viel in Deutschland und Oesterreich angewendet, ebenso fast ausschliesslich in Schweden bei den feststehenden älteren Convertor-Oefen.

Ueber die schwedische Methode, welche nur mit reinem Holzkohlenroheisen ausgeführt wird, mögen hier einige Worte folgen. Bei derselben wird das geschmolzene Roheisen immer direct dem Hohofen entnommen und zwar in Mengen von 50 bis 90 Ctr. für eine Charge. Zwei Sorten desselben bestehen nach Aspelin [2]): a. graues, b. zweidrittelhalbirtes von Fagersta aus.

	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	1·012	3·527	0·854	0·031	0·010	1·919
b.	2·138	2·773	0·641	0·026	0·015	2·926

Die angewendeten Oefen haben 6 bis 7 Düsen mit je 6 bis 7 Löchern und werden mit Wind von 200 bis 300 Linien Quecksilber Druck versehen; die Dauer einer Charge beträgt von 4 bis 10 Minuten und ist bedeutend abgekürzt, weil die dritte Periode und der Zusatz von Spiegeleisen wegfällt, dann aber auch, weil bei dem geringen Siliciumgehalt die Kochperiode meist viel früher eintritt, als bei dem grauen englischen Eisen. Im Uebrigen ist der Verlauf des Processes ein ähnlicher. Auf einigen Werken wird nach beendetem Blasen noch ein oder ein paar Procent Spiegeleisen oder von dem gebrauchten Roheisen selbst zugesetzt, wenn man einen besonders harten Stahl haben will.

Phosphorhaltiges Roheisen ist am wenigsten zum Bessemerprocesse geeignet, wie man nicht nur mit dem Cleveland-Roheisen in England, sondern auch mit dem Roheisen von Königshütte in Oberschlesien erfahren hat, wo zwar die Stahlerzeugung mit englischem Hämatitroheisen ganz gut, mit dem Königshüttener aber, für welches die Bessemeranlage erbaut war, gar nicht ging, indem stets ein phosphorhaltiges, kaltbrüchiges Product erhalten wurde [3]). Um ein für den Process brauch-

[1]) B. Pfeiffer, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868 121; Brunner, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1869, Nr. 23. [2]) Aspelin, Engineering 1867, June, 627. [3]) Wedding, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. XIV, 155.

bares Material zu erhalten, wurde sogenanntes Parry-Metall dargestellt, d. h. das Roheisen wurde erst gepuddelt, um den Phosphor zu entfernen, die Luppenstäbe wurden dann in einem Cupolofen unter Wiederaufnahme von α Kohlenstoff geschmolzen und das so erhaltene, aber immer noch an α Kohlenstoff arme Metall in den Convertor gebracht. Doch war, wie vorauszusehen, dieses Verfahren theurer, als wenn man fortgefahren hätte, in Königshütte Hämatitroheisen aus Cumberland mit Spiegeleisen aus Siegen zu verarbeiten! Es wurde demnach hier gezeigt, wie man es nicht machen müsse. Gleichwohl wird die Parry'sche Methode auf den Victoria Iron Works zu Ebbw Vale in Südwales mit vier Convertoren ausgeführt. Die Luppenstäbe werden dort mit Kalk im Cupolofen umgeschmolzen und sollen dabei 2 p.C. α Kohlenstoff aufnehmen. Die Convertoren sind ähnlich wie die schwedischen Oefen über dem Boden mit Seitendüsen versehen und werden mit einer Gasfeuerung weissglühend gemacht, ehe man 20 bis 30 Ctr. geschmolzenes Parry-Metall einfliessen lässt. Die Charge wird dann mit Wind von 10 bis 15 Pfd. Pressung in 8 Minuten mit Zusatz von 10 p. C. Spiegeleisen und bei 10 bis 11 p. C. Abgang im Convertor zu Stahl verblasen.

Ueber die während des Verblasens im Sturzofen, nach der gewöhnlichen englischen Methode, aus demselben entweichenden Gase hat G. J. Snelus zu Dowlais wichtige Untersuchungen angestellt. Bei einer Chargendauer von 18 Minuten fand er die Gase zusammengesezt, wie folgt nach Minuten:

	2.	4.	6.	10.	12.	14.
CO_2	10·71	8·59	8·20	3·58	2·30	1·34
O	0·92	—	—	—	—	—
CO	—	3·95	4·52	19·59	29·30	31·11
H	88·37	0·88	2·00	2·00	2·16	2·00
N		86·58	85·28	74·83	66·24	65·55

Es fand sich keine Spur von Kohlenwasserstoff vor, doch zeigen die Analysen, dass der α Kohlenstoff der Charge fast nur zu Kohlenoxyd, wie auch im Puddelofen, verbrennt und zwar in immer gesteigerter Proportion bis zum Schlusse des Processes, wobei die Kohlensäure beständig an Menge abnimmt.

Professor Roscoe[2]) zu Manchester kam 1863 zuerst auf den Gedanken, die Bessemerflammen mit dem Spectroskop zu untersuchen, und zu gewissen Zeiten fand er im Spectrum derselben charakteristische helle Linien- und Absorptionsstreifen, die von Natrium, Lithium, Kalium und Kohlenstoff herrühren. Derselbe machte bei einer späteren Unter-

[1]) Snelus, Chem. News 1871, Nr. 619, 159; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 422. [2]) Roscoe, Phil. Mag. V, 318; Dingl. pol. J. CLXIX, 155.

suchung folgende vergleichende Zeitangaben [1]). Es zeigte sich von 0 bis 4 Minuten: keine Flamme, nur Metallfunken und ein schwaches continuirliches Spectrum; von 4 bis 6 Minuten: eine kleine, spitze Flamme mit hellen Blitzen der gelben Natriumlinie; 6 bis 8 Minuten: unstäte Flamme mit Explosionen im Ofen, das Spectrum wird hell, die Natriumlinie constant, die rothe Lithiumlinie und beide violette Natriumlinien zeigen sich; 8 bis 10 Minuten: bei hellerer, dichterer Flamme zeigen sich helle Kohlenstofflinien im Roth, Grün und Blau; 10 bis 14 Minuten: die Flamme ist hell, aber weniger dicht und die Kohlenstofflinien im Grün werden deutlicher; 14 bis 16 Minuten: die Flamme wird weniger hell und klein, die Kohlenstofflinien im Grün werden undeutlicher; 16 bis 18 Min.: die Flamme verschwindet, die hellen Kohlenstofflinien im Grün hören plötzlich auf und das Spectrum ist wieder continuirlich. Hiernach erstreckte sich die erste Periode von 0 bis 8 Minuten, die zweite von 8 bis 14 und die dritte von 14 bis 18 Minuten der Chargendauer. Auch von Lielegg [2]) beobachtete das Bessemer-Spectrum zu Graz, und fand schon in der ersten Periode die Linien des Natrium, Lithium und Kalium, während der zweiten mehrere Liniengruppen zwischen der gelben Natrium- und der blauen Strontiumlinie und zwar im Grünlichgelb drei Linien, von denen die letzte die hellste, dann im Grünlichblau vier, von denen die vorletzte die hellste war, endlich im Blau vier gleich helle Linien, während im Violett nur die Kaliumlinie sichtbar war.

Er glaubt diese Gruppen von Linien dem Kohlenstoff zuschreiben zu müssen. Ebenso hält Snelus die Linien für Kohlenstofflinien, welche bei der oben erwähnten Gasuntersuchung zwischen 8 bis 10 Minuten hell im rothen, blauen und grünen Felde, dann zwischen 10 bis 14 Minuten noch heller und deutlicher im Grün auftraten und von 14 Minuten bis Schluss allmälig verschwanden.

In dem Bessemerspectrum zu Neuberg, wo das Roheisen ziemlich viel Mangan enthält, fanden aber Brunner und von Lichtenfels [3]) im Grün und Blau auch mehrere dem Mangan angehörende Linien, und da dasselbe nur als Metalldampf ein Spectrum giebt, so muss noch so lange α Kohlenstoff vorhanden sein, so lange dieser erscheint, daher das Mangan als Indicator für die Anwesenheit von α Kohlenstoff dient. Bei besonders manganreichen Chargen treten nun diese Manganlinien noch viel charakteristischer auf und ein Theil der für Kohlenstofflinien gehaltenen gehören diesem Metalle an [4]). Es zeigen sich dabei die folgenden Erscheinungen. Erste Periode: Spectrum schwach und continuirlich mit Funken, wird bald heller und zeigt in Gelb hell Natrium, das durch den ganzen Pro-

[1]) Roscoe, Chem. News 1871, Nr. 582, 25. [2]) v. Lielegg, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1867, Nr. 12. [3]) Brunner und v. Lichtenfels, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1869, Nr. 2. [4]) Engineering 1872, Febr., 78.

cess bleibt; dann fast zugleich Lithium im Roth und zwei Kaliumlinien im Violett, endlich schwache Gruppe von Linien Mangan α zwischen Gelb und Grün. Zweite Periode: es entstehen plötzlich glänzende Kohlenstofflinien in Roth, Blau und Grün und dann eine Gruppe schwacher Mangan β Linien im Grün zusammen mit einer einzelnen Linie im Violett; darauf nehmen die Kohlenstofflinien in Grün an Helle zu, Lithium und Kalium verschwinden, aber gleichzeitig entstehen neue, Mangan γ, Linien zwischen Grün und Blau, zusammen mit Einigen im Blau. Schliesslich verschwinden nach einander die Gruppen Mn γ, Mn β, Mn α und bezeichnen so das Ende der Kochperiode, während Kohlenstoff und Natrium noch bleiben. Dritte Periode: die Kohlenstofflinien im Grün werden schwächer und verschwinden plötzlich, die Natriumlinie hält aus bis das Spectrum wieder continuirlich wird.

Das Verschwinden von Mangan bezeichnet daher die Periode der Stahlbildung und muss bei der Entkohlungsmethode als Indicator besonders berücksichtigt werden.

Um bei dem Beobachter der hell leuchtenden Flamme mit dem Spectroskop das Auge zu schützen, hat Th. Rowan das Chromopyrometer auf den Atlas Works zu Sheffield angewendet und Bleichsteiner [1]) seine Brauchbarkeit auch bei heissen, stark rauchenden, Chargen bestätigt. Es besteht aus einer dunkelgelben Glasplatte, die zwischen zwei ultramarinblauen Gläsern liegt, welche zusammen das blendende weisse Licht hinreichend absorbiren, aber sonst alle Farben des Spectrums erkennen lassen. Betrachtet man die Flamme allein durch das Chromopyrometer, so zeigt sie sich nach F. M. Silliman [2]) zuerst carmoisinroth und kurz; dann wird sie blässer, länger und hat eine purpurne Kante, in der Flamme selbst zeigt sich ein tief carmoisinrothes Band, von der Basis ausgehend. In der zweiten Periode wird die Flammenspitze von einem Kranz von Carmoisin umgeben und die purpurne Kante wechselt mit Grün, das nach und nach immer tiefer wird und von Mangan herrühren soll, bis die Flamme plötzlich verschwindet.

Die Beobachtungen der Flamme mit dem Spectroskop und Chromopyrometer haben ohne Zweifel einen praktischen Werth zur Beurtheilung des Oxydationsprocesses im Convertor, doch ist es selbstverständlich, dass die dabei auftretenden Erscheinungen je nach der Beschaffenheit des Roheisens und auch nach der Temperatur im Ofen verschieden sein werden. Ihre Anwendung ist daher gewiss zu empfehlen und auf den deutschen und österreichischen Hütten auch allgemein geworden. Auf diesen pflegt der Process überdies einen langsameren, für die Beobachtung günstigeren, Verlauf zu haben, als auf den englischen Werken, weil man

---

[1]) Rowan und Bleichsteiner, Chem. News 1869, XXIX, 170; Oesterr. Ztschr. 1869, Nr. 43. [2]) Silliman, Chem. News, 1871, Nr. 579, 313

den Wind langsamer, d. h. durch Düsen von geringerem Gesammtquerschnitt einbläst.

Was endlich die Theorie des Bessemerprocesses betrifft, so zeigte schon die Pariser Ausstellung von 1867 eine sehr instructive Reihe von Proben und Analysen von Metall und Schlacken, die von der mit grauem Holzkohlenroheisen zu Neuberg gemachten Charge Nr. 599 herrührten [1]). Nachstehend ist *a* das Roheisen und *α* die dazugehörige Schlacke; *b* und *β* sind während der Feinperiode von 28 Minuten Dauer genommen; *c* und *γ* während der Kochperiode, die nur 7 Minuten währte, und *d* und *δ* während der Entkohlungsperiode von nur 3 Minuten. Dann wurden zu der Charge, von ursprünglich 63 Centner, 3 Centner Roheisen nachgetragen und nachdem die Gasentwickelung nachgelassen, gegossen, *e* und *ε*.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
α C	0·750	2·465	0·909	0·087	0·234
β C	3·180	—	—	—	—
Si	1·960	0·443	0·112	0·028	0·033
P	0·040	0·040	0·045	0·045	0·044
S	0·018	Spur	Spur	Spur	Spur
Mn	3·460	1·645	0·429	0·113	0·139
Cu	0·085	0·091	0·095	0·120	0·105

	α	*β*	*γ*	*δ*	*ε*
SiO_2	40·95	46·78	51·75	46·75	47·25
Al_2O_3	8·70	4·65	2·98	2·80	3·45
FeO	0·60	6·78	5·50	16·86	15·43
MnO	2·18	37·00	37·90	32·23	31·89
CaO	30·36	2·98	1·76	1·19	1·23
MgO	16·32	1·53	0·45	0·52	0·61
K_2O	0·18	Spur	Spur	Spur	Spur
Na_2O	0·14	—	—	—	—
S	0·34	0·04	—	—	—
P	0·01	0·03	0·02	0·01	0·01

Diese Analysen zeigen, dass die Schlacke sehr manganhaltig war, dass der *β* Kohlenstoff im Roheisen aber wohl nicht vollständig zur Auflösung gekommen, sondern zum Theil mechanisch ausgeworfen ist. Der Verlust berechnet sich, nach Kupelwieser, auf Pfunde

*α*C	Si	P	S	Mn	Fe
245·80	127·17	0·23	1·13	220·08	525·59

[1]) Kupelwieser, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1867, Nr. 23; Dingl. pol. J. CLXXXV, 30.

welche zu ihrer Oxydation 732·56 Pfund Sauerstoff oder 43·330 Cubikfuss Luft erforderten. Man ersieht hieraus, dass das Eisen und Mangan als hauptsächlichstes Brennmaterial dienten, denen Kohlenstoff und Silicium bedeutend an Menge nachstehen. Doch erscheint der Abbrand dieser Charge überhaupt unverhältnissmässig gross. Viele Metallurgen sind der Ansicht, dass die Hitzeentwickelung im Bessemerofen besonders dem Silicium zuzuschreiben sei und L. Troost und H. Hautefeuille[1]) fanden die Verbrennungswärme von 1 g amorphen Siliciums in Sauerstoff zu 7830 Wärmeeinheiten, also für Si = 14, 109 620 und für Si = 21, 164 430, endlich für Si = 28, 219 240 Calorien. Demnach würde 1 Aequivalent Silicium (= 28) über doppelt so viel Wärme entwickeln, als 1 Aequivalent Kohlenstoff (= 12), das zu Kohlensäure verbrennt; bei metallurgischen Processen erfolgt die Verbrennung aber meist nur zu Kohlenoxyd, daher ist der Unterschied noch viel grösser. Wie dem auch sei, so ist doch sicher, dass die Metalle selbst den beträchtlichsten Theil der Wärme liefern.

Es wurde schon mehrfach erwähnt, dass das vollständig entkohlte Bessemereisen sich im Zustande des verbrannten Schmiedeeisens befinde; das ist nun auch von A. Bender[2]) analytisch nachgewiesen worden. Metall von einer überblasenen Charge wurde vor dem Zusatz des Spiegeleisens in eine weissglühende Thonform gegossen und gab ein grosskrystallinisches Gussstück (wie in der ersten Zeit des Bessemerprocesses), das unter der Walze faulbrüchig (rothbrüchig), kalt dagegen zähe war. Dieses Eisen wurde im Wasserstoff-Strome geglüht und dabei Wasser erhalten, das 0·345 und 0·370 p. C. Sauerstoff entsprach, der als Eisenoxydul im Eisen aufgelöst zu betrachten ist. Dieser absorbirte Sauerstoff ist auch die Ursache der nochmals mit Flamme eintretenden Reaction, sobald das Spiegeleisen beigemengt ist.

Beim Giessen des Bessemerstahls entstehen häufig Blasen (honeycomb) in den Gussstücken, die von eingeschlossenen Gasen herrühren. Man hat gefunden, dass dieselben meistens vermieden werden, wenn man die Formen rasch über die Hälfte füllt und dann langsam nachlaufen lässt. Whitworth suchte auch eine grössere Dichtigkeit des Gusses zu bewirken, indem er den noch nicht völlig erstarrten Gussblock einem starken hydraulischen Druck aussetzte und er nannte den so erhaltenen gepressten Stahl sogar Whitworth-Metall. Doch fand J. Stummer[3]) beim Pressen solcher Blöcke zu Neuberg, dass die Blasen nicht verschwunden, sondern nur in der Mitte des Blockes zusammengedrängt waren.

---

[1]) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. LXX, 252; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1870, 155. [2]) Bender, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 261; Wagn. Jahresber. 1872, 98. [3]) Stummer, Ztschr. d. Oesterr. Ingen. Ver. 1872, 14.

Statt den Sauerstoff der gepressten Luft zur Oxydation bei dem Bessemerprocesse zu verwenden, hat man nach concentrirteren Sauerstoffquellen gesucht und Bessemer, J. Heaton und Hargreaves[1]) fanden eine solche im Chilisalpeter oder salpetersauren Natrium. Derselbe wurde auf mehrere Weisen angewendet; nämlich zuerst, indem man in den Convertor eine Sohle von Salpeter stampfte und das geschmolzene Eisen darauf laufen liess; dann indem man ihn in durchlöcherten Kästen auf den Boden des Metallbades brachte, endlich im geschmolzenen Zustande von unten einspritzte oder in Pulverform einblies. Es wird behauptet, dass durch dieses sogenannte Salpeterfrischen der Schwefel und Phosphor des Roheisens entfernt werden könne. Die bisher ausgeführten Versuche scheinen alle zu mehr oder weniger unbefriedigenden Resultaten geführt zu haben und es ist nicht daran zu denken, dass auf diese Weise irgend erhebliche Mengen von gutem Stahl mit ökonomischem Vortheile dargestellt werden können, daher dieser Auswuchs des sonst so eleganten, Bessemerprocesses mindestens überflüssig ist.

In Zukunft wird die Stahlfabrikation nach dem Bessemer'schen Verfahren sich immer mehr zu bestreben haben, den Hohofenprocess mit dem Stahlbildungsprocesse in möglichst engen Zusammenhang zu bringen, damit das auf die Gicht des Hohofens gesetzte Eisenerz, nach 20 bis 24 Stunden als flüssiges Roheisen aus dem Ofen tritt, dann gleich in einen bereit stehenden Convertor gefüllt und darin zu Stahl ohne Rückkohlung verblasen werden und so schon nach einer Stunde ein Block von Stahl sein kann. Hierzu sind allerdings besonders reine und reiche Eisenerze, wie die von Sommorostro bei Bilbao und von Mokta in Algier erforderlich; ein ebensolches Erz kommt zu Ljubie und Stari Maidan in Bosnien vor. Eine Analage dieser Art, welche von den Herren Alfr. Philippart und Arm. Résimont zu Seraing bei Lüttich in sehr zweckmässiger Weise und mit Benutzung aller neueren Fortschritte ausgeführt wurde, steht daselbst seit einiger Zeit im Betriebe und da man nur manganreiche Erze verschmilzt, so kann man das Mangan als zuverlässigen Indicator anwenden und das Spiegeleisen ganz und gar entbehren, ohne welches die englischen Hütten überhaupt nicht mehr fertig werden können, wenn sie nicht dafür Sorge tragen, dass sie gleichfalls mehr Mangan in die Beschickung bekommen.

Die Auszeichnungen für Eisen auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe I. „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

---

[1]) Heaton und Hargreaves, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 489; Practical Mechan. J. 1868, Aug. 143; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 31, 138; Engineering 1868, April, 311.

Uran.

Von **Adolf Patera,**

k. k. Bergrath, Vorstand des k. k. hüttenmännisch-chemischen Laboratoriums in Wien.

Unter den österreichischen Bergwerksproducten nehmen in der letzten Zeit die an der k. k. Uranfabrik zu Joachimsthal dargestellten Uranverbindungen, sowohl in Hinsicht ihres namhaften Geldwerthes als auch ihrer technischen Verwendbarkeit, eine nicht unbedeutende Stellung ein. Das Uran gehört zu den weniger verbreiteten Stoffen und von den vielen Uranmineralien, welche grösstentheils zu den Seltenheiten gehören und daher nicht von technischer Wichtigkeit sind, kann hier nur das Uranpecherz als das Rohmaterial, welches zur Darstellung der oben erwähnten Verbindungen dient, in Betracht gezogen werden.

Dieses Erz kommt in Joachimsthal in Böhmen in grösseren Mengen vor; geringere Mengen liefern die Gruben in Přibram, einige Bergbaue im sächsischen Erzgebirge, in Frankreich, England und Schweden. Dasselbe ist an mehreren Orten Gegenstand der Verarbeitung auf Uranpräparate, aber nur in Joachimsthal wird die Darstellung derselben wirklich fabrikmässig betrieben.

Das Uranpecherz (Uranoxydoxydul) bricht an dem letztgenannten Orte auf den Gängen mit Silber-, Wismuth-, Nickel- und Kobalterzen. Es wurde in früherer Zeit als werthlos auf die Halde gestürzt oder in der Grube als Versatzberg zurückgelassen, und diese der Einwirkung der Atmosphärilien durch Jahrhunderte ausgesetzten Erze lieferten den Stoff zu einer Reihe von jüngeren Gebilden als: Liebigit, Zippeit, Johannit, Voglit, Schröckingerit, Gummierz, Eliasit. Die meisten dieser Mineralien waren bei der Wiener Weltausstellung im Pavillon des Ackerbauministeriums in theilweise prachtvollen Exemplaren vertreten.

Das Uranpecherz erscheint als Handelswaare erst im dritten Decennium unseres Jahrhunderts und es wurden damals die reinsten Erze mit 40 fl. (80 Rmk.) pr. Centner bezahlt. Dieser Preis wurde wohl in der Folge erhöht, doch konnte man zu den erhöhten Preisen keine Ab-

nehmer finden, obwohl die Uranpräparate bei hohem Preise sehr gesucht waren.

Das Ministerium für Landescultur und Bergwesen ordnete daher endlich im Jahre 1852 die Darstellung der im Handel gewünschten Uranverbindungen nach der von Adolph Patera vorgeschlagenen Methode an und beauftragte denselben, die Fabrik in Joachimsthal einzurichten.

Patera hatte bereits im Jahre 1848 ein neues Verfahren angegeben, um Uranerze schnell und genau auf ihren Urangehalt zu probiren [1]), und hatte eine Reihe von rothen Uranverbindungen beschrieben [2]). Die Anerkennung, welche letzterer Arbeit von Seiten der k. k. Akademie der Wissenschaften [3]) zu Theil wurde, ermunterte denselben zur Fortsetzung seiner Versuche über fabrikmässige Darstellung reiner Uranverbindungen aus den Erzen, und derselbe legte der kaiserl. Akademie schon im Mai 1849 die diesbezügliche Arbeit vor [4]). Diese Darstellungsmethode war die Grundlage des Verfahrens, welches in den Jahren 1852 bis 1853 [5]) in Joachimsthal eingeführt wurde, und welches mit geringen Abänderungen bis nun angewendet wird.

Die von den Gruben übernommenen Erze werden zuerst nach dem oben erwähnten Verfahren auf ihren Urangehalt probirt. Es wird zu diesem Ende eine gewogene Menge des feingepulverten Erzes in Salpetersäure gelöst. Die durch Abdampfen von dem Säureüberschusse befreite Lösung wird mit Soda übersättigt und gekocht, wodurch sich das Uran als kohlensaures Uranoxydnatron nahezu allein auflöst. Diese Lösung wird nach dem Filtriren in einer goldenen Schale zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Beim Behandeln des geglühten Rückstandes mit heissem Wasser bleibt das Uran als saures, uransaures Natron zurück, welches dann abfiltrirt, geglüht und gewogen wird. Hat man keine goldene Schale zur Verfügung, so wird die Auflösung von Uranoxyd in Soda mit Aetznatron versetzt, wodurch man dasselbe Salz mit Wasser verbunden erhält, welches ausgewaschen, geglüht und gewogen wird.

Aus dem erhaltenen sauren, uransauren Natron wird der Urangehalt des Erzes berechnet.

Die von den Gruben an die Fabrik gelieferten Erze haben gewöhnlich einen Durchschnittsgehalt von 40 bis 50 p. C. Uranoxydoxydul, dieselben enthalten ausserdem viele fremde Bestandtheile, als: Schwefel, Arsen, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Blei, Wismuth, Silber, Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, einige Erden und Kieselsäure.

---

[1]) Patera, Jahrb. für den Berg- und Hüttenmann 1849. [2]) Patera, Ber. über die Mittheil. d. Naturwiss. Ver. in Wien, 1848, V, 45. [3]) Gesammtsitzung vom 23. Dec. 1848. [4]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mai 1849. [5]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Nov. 1853.

Aus diesen Erzen werden die verschiedenen Uranpräparate auf folgende Weise dargestellt.

Das feingepulverte Erz wird stark vorgeröstet, um den in den beigemengten Kiesen enthaltenen Schwefel und das Arsen möglichst zu entfernen. Ist dies geschehen, so wird das vorgeröstete Erzpulver im Ofen mit 15 p. C. Soda und 2 p. C. Salpeter innig gemengt und unter häufigem Krählen mit dem Röstrechen einer weiteren Röstung ausgesetzt; das ursprünglich graue Erzpulver wird braungelb und man kann aus der Farbe ganz gut das Ende der Operation erkennen. Der Zweck des Röstens ist ein doppelter. Es wird nämlich durch das Glühen mit Soda das in Säuren äusserst schwerlösliche Uranoxydoxydul in eine in verdünnten Säuren leichtlösliche Verbindung von Uranoxyd mit Natron verwandelt, und es werden durch diese Operation die letzten Antheile von Arsen, Vanadin, Molybdän und Wolfram in im Wasser lösliche Verbindungen überführt und können durch Auswaschen entfernt werden[1]). Das durch Rösten vorbereitete Erz wird daher mit heissem Wasser gewaschen.

Es ist dies durchaus nothwendig, weil diese Stoffe sonst mit dem Uran verbunden in die Handelswaare übergehen und dieselbe missfarbig machen. Ueber die Verarbeitung der erhaltenen Lösung auf Vanadinsalz wird am Schlusse einiges in Kürze mitgetheilt werden.

Das geröstete und ausgewaschene Uranerz wird in Mengen von $^1/_2$ Ctr. in hölzernen Bottichen mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, worauf die zur Auflösung nöthige Schwefelsäure zugegeben wird. Bei Erzen von oben erwähntem Gehalt genügen für einen halben Centner 11 Kg Schwefelsäure und etwa 1 Kg Salpetersäure. Die beim Mengen der Schwefelsäure mit dem Wasser entwickelte Wärme ist hinreichend, um eine vollständige Auflösung zu bewirken. Die Masse wird mit Wasser verdünnt und von dem Rückstande getrennt, welcher bei gut geleiteter Röstung kaum bestimmbare Spuren von Uran enthält.

Die Lösung, welche nebst dem Uran, auch noch Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel etc. enthält, wird mit Soda übersättigt, worin sich bei einem gewissen Ueberschuss an Soda das Uranoxyd auflöst, während die übrigen genannten Metalle im Niederschlage bleiben. Die schön goldgelbe Auflösung des kohlensauren Uranoxyd-Natrons, welche noch durch grössere oder geringere Mengen von doppeltkohlensauren Salzen verunreinigt ist, wird gekocht, wodurch sie von diesen vollkommen befreit wird. Diese so gereinigte Uranlauge wird nun auf

---

[1]) Es wurde anfangs statt Soda, Kalkerdehydrat oder feingepulverter Kalkstein genommen, doch wurde dieser Zuschlag bald verworfen, einerseits weil die Kalkerde wieder aus der Lösung entfernt werden musste und andererseits weil die Abscheidung der Metallsäuren grosse Schwierigkeiten bot.

verschiedene Weise verarbeitet, je nachdem man das licht- oder das orangefarbige Urangelb oder das Uranoxyd-Ammoniak darstellen will.

Um ersteres zu erhalten, wird die Auflösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron in einem grossen kupfernen Kessel mit Schwefelsäure neutralisirt und gekocht, das Gelb scheidet sich in Form eines zarten Pulvers ab, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird; dieses Product kommt unter der Bezeichnung Urangelb in den Handel.

Will man die zweite Sorte darstellen, so wird die oben beschriebene Auflösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron mit einer Auflösung von Aetznatron versetzt, wodurch ein Salz von derselben Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, nämlich das im Handel Urangelb-orangefarbig genannte Product erhalten wird [1]).

Das Uranoxyd-Ammoniak wird ebenfalls aus derselben kohlensauren Uranoxyd-Natronlösung hergestellt, indem dieselbe mit Salmiak oder Ammoniumsulfat gekocht wird. Dasselbe wird gewaschen und scharf getrocknet unter der Benennung Uranoxydhydrat in den Handel gebracht.

Die getrockneten Urangelbsorten werden nochmals ausgewaschen und nach dem zweiten Trocknen gepulvert und in Mengen von einem Pfund in Papierpackete verpackt. Im Pavillon des k. k. Ackerbauministeriums auf der Wiener Weltausstellung waren grössere Mengen von allen in Joachimsthal dargestellten Uranverbindungen in Gläsern und Packeten ausgestellt.

Was die Zusammensetzung dieser Verbindungen anbelangt, so kann man von einem in grossen Massen dargestellten Producte kaum erwarten, dass dasselbe eine vollkommen rein chemische Verbindung darstelle, namentlich ist der Wassergehalt ein variabler, je nachdem das Salz mehr oder weniger scharf getrocknet und ausgewaschen worden ist. Es geschieht bisweilen bei ganz besonders reinem Urangelb, dass dasselbe zu einer durchscheinenden dem Gummigutt ungemein ähnlichen Masse eintrocknet; dieses Product scheint die eigentliche Verbindung in ihrer Reinheit zu sein.

Patera fand darin:

Uranoxyd	76·85
Natron	9·12
Wasser	14·00
	99·97

entsprechend der Formel: $Na_2O, 2\,U_2O_3 + 6\,H_2O$.

Zu derselben Formel gelangt man auch aus den Analysen des Gummierzes (Breithaupt) und des Eliasits (Haidinger), wenn man

[1]) Durch Glühen dieses Salzes erhält man das wasserfreie dunkelorangefarbige Urangelb.

von den Verunreinigungen Abstand nimmt. Das Gummierz enthält statt Natron, Kalkerde, den Eliasit Talk und Kalkerde.

Das orangefarbige Urangelb ist ebenfalls wasserhaltiges saures, uransaures Natron, welches beim Glühen das Wasser verliert und in das wasserfreie dunkelorangefarbige Urangelb übergeht. Das unter dem Namen Uranoxyd (hydrat) im Handel vorkommende Product enthält noch mehr oder weniger Ammoniak. Es geht beim Glühen in das grüne Oxyduloxyd über, bei stärkerer Glühhitze erhält man das schwarze Oxyduloxyd. Setzt man das lichte oder das orangefarbige Urangelb mit Kohlenpulver gemengt einer heftigen Glühhitze aus, so werden dieselben ebenfalls in das schwarze Uranoxyduloxyd verwandelt.

Die Uranpräparate werden zum Färben des Glases und bei der Porzellan- und Emailmalerei benutzt. Das salpetersaure Salz wurde als Wothlisches Salz in der Photographie verwendet.

Die Absatzmenge des in Joachimsthal dargestellten Urangelbes steigerte sich seit dem Jahre 1852 bis 1853 in dem Maasse, als das Product mehr und mehr bekannt wurde. Im ersten Jahre wurden die dargestellten 15 Ctr. kaum an den Mann gebracht, der Absatz steigerte sich bald auf 20, im Jahre 1859 auf 30 Ctr. und so fort, so dass gegenwärtig jährlich beiläufig 70 Ctr. im Werthe vor 85000 fl. (170000 Rmk.) dargestellt werden [1]).

Der Preis des Urangelbs, welcher vor dem Jahre 1852 bis auf 36 fl. Silber gestiegen war, wurde nach der ersten Einrichtung der Joachimsthaler Fabrik im Interesse der Glas- und Porzellanindustrie auf 12 fl. festgesetzt.

Gegenwärtig beträgt derselbe:

für das lichtgelbe	pr.	W.	Pfd.	12	fl.
„ „ orange	„	„	„	12	„
„ „ dunkelorange	„	„	„	14	„
„ „ Uranoxydhydrat	„	„	„	14	„
„ „ schwarze Uranoxyduloxyd	„	„	„	18	„

Die hohe durch den Darstellungsprocess bedingte Reinheit des Productes und die Billigkeit des Verfahrens wurden zu wiederholten Malen durch Preise ausgezeichnet; so erhielt die Uranfabrik in Joachimsthal:

1854 in München die Ehrenmedaille,
1855 in Paris die Preismedaille I. Classe in Silber,
1862 in London die Preismedaille,
1867 in Paris die *Hors-concours*-Medaille,
1871 in Eger die goldene Medaille.

---

[1]) Die Manipulationskosten sammt Regie exclusive der Bergbaukosten betragen nicht ganz 2 fl. österr. W. (4 Rmk.) pr. 500 g Urangelb.

Patera erhielt bei der Pariser Weltausstellung 1855 ebenfalls als Co-operateur die Preismedaille.

Vanadingewinnung.

Die beim Auslaugen der mit Soda und Salpeter gerösteten Uranerze mit heissem Wasser erhaltene Lösung enthält nebst einer geringen Menge Arsensäure viel Schwefelsäure und den grössten Theil der in dem Uranerze vorhanden gewesenen Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure. Man erhält pr. Centner Uranerz durch Abdampfen dieser Lauge beiläufig 20 Pfd. Salz, welches durchschnittlich 0·5 p. C. Vanadinsäure enthalten dürfte.

Obwohl das Vanadin überhaupt nicht Gegenstand der technischen Industrie ist, und die geringe Menge, in welcher es vorhanden ist, jede Aussicht auf irgend eine Verwerthung abzuschneiden schien, so widerstrebte es doch dem chemischen Gewissen, einige Kilos dieses so seltenen Stoffes, welchen man bereits in Lösung hatte, wieder preiszugeben.

Patera machte daher viele Versuche, um diesen Stoff auf billige Weise aus dieser Lauge in Form eines einigermaassen reicheren Productes abzuscheiden und so der Wissenschaft zu erhalten. Eine Fällung mit Barytsalz empfiehlt sich nicht wegen des hohen Schwefelsäuregehaltes der Lauge, ebenso scheiterten andere Fällungsversuche an der grossen Verdünnung derselben.

Am besten glückte die Fällung mit Galläpfelaufguss [1]); dieser bringt bekanntlich in neutralen Auflösungen von Vanadinsalzen eine dunkelblaue Färbung hervor, wird die Lösung aber zuerst mit Salzsäure schwach sauer gemacht, so giebt Galläpfelaufguss eine schnell verschwindende carminrothe Färbung, welche rasch in Braun übergeht; neutralisirt man nun diese Lösung vorsichtig mit Soda, so erhält man einen blauschwarzen, sehr voluminösen Niederschlag, der sich schnell absetzt und gut abfiltrirt werden kann. Dieser Niederschlag enthält das Vanadin vollständig, ausserdem aber noch Arsen, Molybdän und Wolfram; derselbe wurde getrocknet und geglüht und gab ein sehr reiches Rohproduct, welches dann leicht weiter auf Vanadin zu verarbeiten war. Carl v. Hauer [2]) und Safarik [3]) lieferten Arbeiten über dieses Rohsalz. Dasselbe erhielt auch 1862 auf der Londoner Ausstellung eine Preismedaille. Leider wird dasselbe in neuerer Zeit in Joachimsthal nicht mehr dargestellt.

---

[1]) Patera, Bericht der Wiener Akad. 1856, XX, 37. [2]) Hauer, Journ. f. prakt. Chem. LXIX, 118. [3]) Safarik, Ann. Chem. Pharm. CIX, 85.

Mangan.

Von **Joseph Bendix,**

Assistenten am chemischen Laboratorium der Universität Berlin.

Das Mangan gehört zu den in der Natur am verbreitetsten vorkommenden Elementen, jedoch findet es sich in Folge seiner leichten Oxydirbarkeit nie im freien Zustande, sondern zumeist in oxydirter Form. Seine Sauerstoffverbindungen bilden theils für sich, theils in Verbindung mit Wasser und Kohlensäure eine wichtige Gruppe von Mineralien, deren Förderung für die Industrie von grosser Bedeutung geworden ist. Das wichtigste dieser Manganerze ist der Pyrolusit, auch Braunstein, Weichmanganerz oder Graubraunsteinerz genannt, welcher der chemischen Zusammensetzung nach Mangansuperoxyd, MnO_2 ist. Er findet sich in strahlig, faserig oder blätterig angeordneten Krystallen des rhombischen Systems, auch in derben und erdigen Massen in vielen Gegenden Deutschlands, besonders in Thüringen (Ilemenau, Oehrenstock und Elgersburg), in Hessen (Giessen), im Harz (Ilefeld) und am Niederrhein. Auch Spanien und Frankreich (La Romanèche, Dep. de Saone et Loire) besitzen reiche Fundgruben dieses begehrten Minerals.

Man gewinnt den Braunstein in sehr verschiedenen Graden der Reinheit und Güte, da er nie aus reinem Mangansuperoxyd besteht, sondern immer ein Gemenge der verschiedenen Manganmineralien darstellt. Er ist ausserdem noch mit Eisenoxyd, Kieselsäure, kohlensaurem Barium, kohlensaurem Calcium und mit Gangart verunreinigt. Wie bedeutend diese Verunreinigungen zuweilen sein können, zeigt eine Analyse von Tuchschmidt[1]), welcher im Braunstein von La Romanèche allein 16·49 p.C. Baryt fand. Häufig enthält nach Gerland[2]) der Braunstein des Handels auch Cobalt und Nickel, und zwar fand er in den von ihm untersuchten Proben auf die Tonne 5 Pfund Cobalt und 10 Pfund Nickel.

---

1) Tuchschmidt, Journ. f. pr. Chem. CIII, 478. 2) Gerland, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 176.

Anwendung des Braunsteins. Seine hauptsächlichste Verwendung findet der Braunstein zur Chlorfabrikation, die in diesem Werke in einem besonderen Capitel behandelt wird, auf welches wir hier verweisen [1]. Die dabei entstehenden Rückstände enthalten sämmtliches Mangan als Chlorür und können sehr gut zur Darstellung reiner Manganpräparate benutzt werden. Da sich in dieser Manganlauge aber auch sämmtliche Verunreinigungen des Braunsteins wiederfinden und sie ausserdem mit Chlorgas gesättigt ist, so muss man sie erst einem Reinigungsprocesse unterwerfen. Nach K. J. Bayer [2]) dampft man zunächst zur Vertreibung des freien Chlors mit überschüssiger Salzsäure stark ein, verdünnt wieder und entfernt durch fractionirte Fällung mit Natriumcarbonat den grössten Theil des Eisenoxydes und der Thonerde. Um nun die Lösung auch noch von dem Reste des Eisens sowie von etwa vorhandenem Cobalt und Nickel zu befreien, filtrirt man sie von dem durch Natriumcarbonat erzeugten Niederschlage ab und setzt hierauf so lange Schwefelammonium zu, bis ein Theil des Mangans als Schwefelmangan mit dem Schwefeleisen, Schwefelcobalt und Schwefelnickel herausgefallen ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man alsdann durch erneuten Zusatz von Schwefelammonium reines fleischfarbiges Schwefelmangan, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung reiner Manganpräparate dienen kann.

Bekannt ist, dass auch die Glasfabrikanten schon seit langer Zeit von dem Braunstein eine ausgedehnte Anwendung machen. Derselbe wird von ihnen zur Erzeugung violetter Glasflüsse benutzt, hauptsächlich aber zur Entfärbung des durch Eisenoxydul grün gefärbten Glases. Für diesen Zweck muss der Braunstein selbst möglichst eisenfrei sein. Einen solchen eisenfreien Braunstein gewinnt man nach dem combinirten Regenerationsverfahren für die Sodarückstände aus Manganbrühen von P. W. Hofmann (vergl. S. 486 dieses Berichts). Ueberhaupt haben wir in dem Braunstein die unerschöpfliche Quelle vor uns, welche uns sämmtliche Manganpräparate direct oder indirect liefert, und also auch das zur Darstellung des metallischen Mangans fast allein angewendete Material. Letzteres hat in neuerer Zeit in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt, und dies wegen der vorzüglichen Eigenschaften seiner Legirungen, die es einerseits mit dem Eisen, andererseits mit Kupfer und Zinn eingeht, und deren Verwerthung sich eine grosse Zukunft zu eröffnen scheint. Die Industrie kann aber erst hoffen aus ihnen Nutzen zu ziehen, wenn man gelernt haben wird, das Mangan auf bequemere und billigere Weise zu er-

---

[1]) Chlor, Brom, Jod und Fluor von Dr. E. Mylius 107. Vergl. auch den Aufsatz von Dr. F. Tiemann, Die Verwerthung der Sodarückstände 486. [2]) Bayer, J. f. pr. Chem. 1872, 443; Chem. Centralbl. 1871, 499.

zeugen, als dies bis jetzt möglich war. Bis heute haben diese Legirungen wegen ihres theuren Gestehungspreises leider noch keine technische Verwendung finden können.

Darstellung des Mangans. Das metallische Mangan lässt sich auf verschiedene Weise aus seinen Verbindungen isoliren. Man kann zu seiner Gewinnung mit Brunner[1]) den Weg einschlagen, auf welchem das Aluminium erhalten wird, also Manganchlorür oder Manganfluorür durch metallisches Natrium in der Weissglühhitze reduciren. Oder, wie Giles[2]) und Roussin[3]), Manganamalgam (aus Manganchlorür mittelst Natrium zu erhalten) in einer indifferenten Gasatmosphäre der Destillation unterwerfen, wobei sich das Quecksilber verflüchtigt und das Mangan in Form einer schwarzen schwammigen Masse zurückbleibt. Auch Bunsen's[4]) Methode, nach welcher Manganchlorürlösung der Einwirkung eines starken elektrischen Stromes unterworfen wird, führt zum gewünschten Ziele, allein hauptsächlich ist es die Eigenschaft der Kohle, bei hoher Temperatur den Manganoxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, welche zur Darstellung des Manganmetalls benutzt wird. Diese letztere Methode ist offenbar auch für eine Darstellung im Grossen am geeignetsten, da sowohl das Manganoxyd als auch die Kohle leicht und billig in genügender Reinheit und geeigneter Form zu beschaffen sind. Leider ist aber die Reduction des Manganoxyds wegen der Schwerschmelzbarkeit und der leichten Oxydirbarkeit des Manganmetalls eine äusserst schwierig auszuführende Operation. Die zahlreichen Vorschriften, die gegeben worden sind, laboriren alle an irgend einem Mangel, welcher ihre Ausbeutung für industrielle Zwecke unthunlich macht. Entweder war der Erfolg nicht sicher genug, die Ausbeute zu schlecht, oder die Operation zu zeitraubend. Nach John mengt man künstliches, durch Glühen von Mangancarbonat im verdeckten Tiegel erzeugtes Manganoxyd mit Oel an und glüht die Masse in einem Tiegel, um das Oel zu verkohlen. Diese Operation wird mehrere Male wiederholt und schliesslich die schwarze kohlehaltige Masse, wieder mit Oel zu einem dicken Brei angerührt, in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gebracht. Nachdem man den Tiegelinhalt mit Kohlenpulver bedeckt hat, glüht man zur Zerstörung des Oels etwa $1/_2$ Stunde bei Rothgluth, worauf man ihn etwa $1^1/_2$ Stunden der heftigsten Hitze des Gebläseofens aussetzt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man das Metall auf dem Boden in Form eines Regulus, der aber noch nicht aus reinem Metall besteht, sondern grössere oder kleinere Mengen Kohle und Silicium enthält. Durch Umschmelzen im Kohletiegel unter einer Decke von Borax kann es gereinigt werden.

---

[1]) Brunner, Pogg. Ann. CI, 264. [2]) Giles, Phil. Mag. [47] XXV. 328. [3]) Roussin, Zeitschr. f. anal. Chem. VI, 100. [4]) Bunsen, Pogg. Ann. XCI, 619.

Regnault [1]) benutzt ebenfalls künstlich dargestelltes Manganoxyd zur Darstellung metallischen Mangans. Er mengt dasselbe mit $^1/_{10}$ Kohlepulver und $^1/_{10}$ Borax und erhitzt das Gemenge im Gebläseofen. Das erhaltene kohlehaltige Mangan kann durch Umschmelzen mit ein wenig Mangancarbonat bei möglichstem Luftabschluss gereinigt werden. Es sei auch noch erwähnt, dass Deville [2]) das Mangan aus Manganoxydoxydul darstellt, welches er, mit Zuckerkohle gemengt, in einem Kalktiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzt.

Bei all den zuletzt angeführten Methoden erhält man nicht reines Mangan, sondern eine dem Gusseisen entsprechende Verbindung von Mangan mit Kohle, welche man nach dem Vorgange von Hugo Tamm [3]) „Gussmangan" nennen könnte. Hauptsächlich ist es aber die von ihm nach einem modificirten Verfahren erzeugte Verbindung, welche er mit diesem Namen belegt. Er geht von natürlichem Manganoxyde aus, und reducirt dasselbe durch Kohle (Kienruss) unter Zuhilfenahme dreier Flüsse.

Der Fluss Nr. I. oder der weisse Fluss besteht aus:

63	Thl.	zerriebenen bleifreien Flaschenglases,
$18^1/_2$	„	gebrannten Kalkes,
$18^1/_2$	„	Flussspath.

Derselbe ist leicht schmelzbar und dient dazu, die Schmelzbarkeit der anderen Flüsse zu erhöhen. Ausserdem ist er das Grundmaterial für die Herstellung der anderen.

Der zweite Fluss oder der schwarze würde folgende theoretisch zum Schmelzen des Mangans erforderliche Zusammensetzung haben müssen:

$61^1/_2$	Thle.	Fluss Nr. I.,
35	„	natürliches Manganoxyd von guter Quantität.
$3^1/_2$	„	sehr feines Holzkohlenpulver, Kienruss und Lampenruss mit einander gemischt.

Das Ganze gut mit einander gemengt, liesse sich sofort verwenden, allein man wird die Mischung besser erst mit Oel zu einem dicken Brei anrühren, und im verschlossenen Tiegel stark glühen. Dabei wird das Manganoxyd zu Oxydul reducirt und der Tiegelinhalt nimmt eine grüne Farbe an. Er wird in gepulverter Form verwendet.

Mit besserem Erfolge verfährt man aber auf folgende Weise. Man vermische innig mit einander:

34	Thle.	Fluss Nr. I.,
$5^1/_2$	„	Lampenruss oder Kienruss,
$60^1/_2$	„	Braunstein von guter Qualität,

[1]) Regnault, Graham-Otto Chem. II, 961. [2]) Deville, Dingl. pol. J. CXL, 428. [3]) Hugo Tamm, Chem. News 1872, Nr. 661, 37; Nr. 666, 111; Wagn. Jahresber. XIX, 6; Dingl. pol. J. CCVI, 136; Chem. Centralbl. 1872, 668.

und verschmelze die Masse im Gebläseofen bei möglichst hoher Temperatur. Da aber selbst die besten Graphittiegel bei dieser Temperatur der Einwirkung des Flusses nicht widerstehen können, so muss man den Tiegel vorher mit einem widerstandsfähigen Materiale auskleiden, und als solches hat sich ein Gemenge von 3 Thln. Graphit und 1 Thl. Lehm, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, trefflich bewährt. Nachdem die Hitze genügend lange eingewirkt, erhält man $17\frac{1}{2}$ Thle. Gussmangan, von einer grün gefärbten, mit Manganoxydul gesättigten Schlacke bedeckt. Diese Schlacke wird fein gepulvert und als Fluss Nr. III. oder grüner Fluss nunmehr zum Reduciren des Braunsteins verwendet. Da derselbe bei jeder Operation wieder erzeugt wird, so kann dieselbe Quantität immer wieder benutzt werden. Man hat nur nöthig, wenn er nach häufigem Gebrauch durch Aufnahme der Gangart des Erzes etwas schwerer schmelzbar geworden sein sollte, ein wenig von dem Fluss Nr. I zuzusetzen, wodurch seine ursprüngliche leichte Schmelzbarkeit wieder hergestellt wird.

Die Wirksamkeit des grünen Flusses beruht auf seinem Gehalt an Glas (und Kalk) als Lösungsmittel, Flussspath als Flussmittel, Manganoxydul und Kalk als Raffinirmittel. Er ist in der Hitze sehr flüssig und führt durch seine Silicate dem Gussmangan etwas Silicium zu, wodurch dessen Schmelzbarkeit erhöht wird; auch bilden die Silicate mit dem Eisenoxydul eine durch Kohle nicht reducirbare Verbindung. Ausserdem verhindert das Manganoxydul des Flusses, dass das Gussmangan mehr als ein gewisses Mengenverhältniss von Silicium, Kohle, Eisen und den Erdmetallen aufnimmt und da, wie schon bemerkt, der Fluss vollständig mit Manganoxydul gesättigt ist, kann die ganze Menge des zugesetzten Manganoxydes zu Metall reducirt werden.

Hat man den grünen Fluss zur Verfügung, so schlägt man zum Schmelzen des Mangans folgenden Weg ein. 1000 Thle. Manganoxyd von guter Qualität werden mit 91 Thln. Lampenruss oder gutem Kienruss innig gemengt. Dazu werden 635 Thle. des feingepulverten grünen Flusses gegeben und schliesslich soviel Oel, als nöthig ist, die Masse gehörig zu benetzen. Die so bereitete Mischung muss bald verschmolzen werden, da sie nach etwa achtstündigem Stehen sich leicht von selbst entzündet. Sollte dieser Fall eingetreten sein, so kann man sie durch Zusatz von 45 Thln. Lampen- oder Kienruss nebst etwas Oel wieder brauchbar machen. Man bringt sie nun in einen mit der oben angegebenen Mischung von Graphit und Lehm ausgefütterten Tiegel, drückt sie etwas zusammen und bedeckt sie mit einer runden, dicken Holzplatte, welche beim Erhitzen verkohlt und die im Tiegel befindliche Masse vor Oxydation schützt. Der Deckel des Tiegels wird mit feuerfestem Thon so auflutirt, dass zum Entweichen der Gase eine kleine Oeffnung bleibt und das Ganze alsdann im Gebläseofen, so lange noch Gase und Dämpfe entweichen, einer mässigen Temperatur ausgesetzt. Später

lässt man die Temperatur schnell bis zur hellen Weissglühhitze steigen und diese Temperatur mehrere Stunden auf den Tiegel einwirken. Man wird so aus 1000 Thln. Braunstein 420 Thle. Gussmangan, von einer grünen Schlacke bedeckt, erhalten. Zur Reinigung dieses Gussmangans genügt es, dasselbe in gröblich gepulverter Form mit $^1/_8$ seines Gewichtes Mangancarbonat gemengt und von einer Holzplatte bedeckt in einem thönernen Tiegel umzuschmelzen.

Ein Braunstein, der 50·5 p. C. Mangan und 3·5 p. C. Eisen enthielt, ergab ein Gussmangan von folgender Zusammensetzung:

Mn	Fe	Al	Ca	P	S	Si	C
96·90	1·05	0·10	0·05	0·05	0·05	0·85	0·95

Nach dem Umschmelzen mit Mangancarbonat:

Mn	Fe	Si	C	Andere Substanzen
99·910	0·050	0·015	0·025	Spuren

Die oben angeführten Operationen lassen sich auch zur dokimastischen Bestimmung, also zum Probiren der Manganerze, verwerthen, wenn man dieselben im Kleinen, etwa mit 500 bis 1000 g, ausführen würde.

Manganlegirungen. Da man die Legirungen des Mangans mit Kupfer, Zinn und Zink leicht durch Zusammenschmelzen des Mangans mit diesen Metallen erzeugen kann, so ist durch die Hugo Tamm'sche Verbesserung des Mangandarstellungverfahrens die Nutzbarmachung dieser Legirungen für Zwecke der Industrie schon bedeutend näher gerückt. Man hat die Eigenschaften solcher Legirungen bereits einem eingehenden Studium unterworfen. A. Valenciennes [1]) fand, dass Kupfermanganlegirungen sich den Kupferzinnlegirungen ganz ähnlich verhalten. Legirungen von 3 bis 8 p. C. Mangan sind weich und dehnbar, lassen sich gut hämmern und unter der Walze strecken, bei 12 bis 15 p. C. Mangangehalt nehmen sie eine graue Farbe an und werden hart und brüchig. Sie sind leicht schmelzbar und sonor. Kupfer-Mangan-Zinklegirungen können als Ersatz des Neusilbers dienen, vor welchem sie manche werthvolle Eigenschaft voraus haben; sie lassen sich z. B. sowohl im heissen wie im kalten Zustande im Walzwerk strecken, während das Neusilber immer heiss verarbeitet werden muss [2]). Valenciennes stellte diese Legirungen dar, indem er Braunstein in einem mit Braunstein ausgefütterten Magnesiatiegel durch Kohle reducirte und das erhaltene Mangan mit Kupfer zusammenschmolz. Vortheilhafter ist es jedoch gleich das Oxyd des mit dem Mangan zu legirenden Metalls mit dem Manganoxyde und mit Kohle zu vermischen und

[1]) A. Valenciennes, Compt. rend. LXX, 607; Dingl. pol. J. CXCVI, 516; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 304. [2]) J. F. Allen, Chem. News XXII, 194; Dingl. pol. J. CXCVIII, 517.

das Gemenge in einem Graphittiegel einige Stunden einer intensiven Hitze auszusetzen. Man erhält dann in einer Operation die gewünschte Legirung. Der letztere Weg wurde auch von Allen [1]) eingeschlagen, welcher jedoch statt des Braunsteins ein künstliches aus den Chlorrückständen bereitetes Manganoxyd oder Mangancarbonat anwendete und die Erhitzung in einem Flammofen (Siemens' Regenerativgasofen) vornahm. Neben den schon angeführten Legirungen stellte er aber auch Mangan-Kupfer-Zinn und Mangan-Kupfer-Blei in grösserer Menge dar und legte Proben davon in der mannichfachsten Verarbeitung und Form im Jahre 1870 der British Association vor.

Eine andere Classe von Manganlegirung hat dagegen schon seit längerer Zeit eine grosse Rolle in der Industrie und zwar für die Erzeugung von Bessemerstahl gespielt. Den Stahlproducenten war es schon seit Jahren bekannt, dass die guten Eigenschaften eines Gussstahls durch einen gewissen Mangangehalt wesentlich bedingt werden. Daher trägt man Sorge, dem Gussstahl bei der Fabrikation die nöthige Menge Mangan zuzuführen und dies geschieht gewöhnlich durch Eisenmanganlegirungen, sogenanntes Ferromangan, dessen Herstellung heute einen wichtigen Nebenbetrieb der Bessemerstahlwerke bildet [2]).

Das bekannte rheinische Spiegeleisen ist ein solches Ferromangan von durchschnittlich 7 bis 11 p.C. Mangangehalt, mit dessen Hilfe man weiche Sorten Bessemerstahl, aber nur unter grossen Schwierigkeiten, erblassen kann; man bedarf hierzu weit manganreicherer Eisenlegirungen und diese werden jetzt in verschiedener Güte an vielen Orten erzeugt. Das von Bessemer selbst patentirte, ziemlich kostspielige Verfahren wurde zuerst von Prieger in Bonn zur Ausführung gebracht, welcher Legirungen bis zu 60 p.C. Mangangehalt lieferte, indem er in einem Graphittiegel ein Gemenge von Gusseisengranalien, Mangansuperoxyd, gepulvertem Flaschenglase und Holzkohle genügend lange einer möglichst hohen Temperatur aussetzte. Je stärker man die Masse erhitzt, desto manganreicher fällt die Legirung aus. W. Henderson in Glasgow wurde ein Verfahren patentirt, welches von dem Bessemer'schen bedeutend abweicht. Er erhitzt auf der aus Cokepulver hergestellten Herdsohle eines Siemens'schen Ofens ein inniges Gemenge von Mangancarbonat, Eisenoxyd und Holzkohlenpulver mittelst der reducirenden Flamme mehrere Stunden zum Rothglühen und erhält einen Metallschwamm, der die beiden aus den Oxyden reducirten Metalle enthält. Wird hierauf die Temperatur bis zur Weissglühhitze gesteigert, so fliessen die Metalle zu einem Regulus zusammen, dessen Mangangehalt sich auf 20 bis 30 p.C. stellt. Thomson setzt der Masse auf 100 Thle. Manganerz noch 30 Thle. Kochsalz und 10 Thle. Kalk zu. Indem das Kochsalz schmilzt, bildet es eine Decke, welche

---

[1]) Allen, a. a. O. [2]) Vergl. auch den Aufsatz über Eisen, S. 780 u. 826.

die reducirten Metalle vor Oxydation schützt. Derselbe hat sich ebenfalls sein Verfahren patentiren lassen. Ferner wurden im Jahre 1870 den Herren J. G. Willans [1]) und J. Brown [2]) Patente auf Ferromangan ertheilt, jedoch enthalten dieselben keine wesentlichen Abweichungen von den bereits angeführten Methoden, so dass deren Beschreibung hier füglich umgangen werden kann.

Das Ferromangan enthält ausser Mangan und Eisen noch Kohle, Silicium und manche andere Stoffe, die durch Verunreinigungen der angewandten Mineralien hineingerathen sind. Als Beispiel möge hier die Analyse einer von den Eisenwerken von Reschitza erzeugten Legirung Platz finden, für welche Sturm [3]) die folgende Zusammensetzung gegeben hat:

C	Si	P	S	Cu	Mn	Fe
6·21	0·28	0·06	Spuren	014	69·64	23·45

Manganverbindungen als Anstrichfarben. Der Braunstein sowie das künstlich erhaltene Mangansuperoxyd haben in den letzten Jahren auch zur Darstellung von Farbstoffen, besonders Anstrichfarben, gedient. Schon durch blosses Erhitzen an der Luft entsteht nach T. Rowan [4]) eine gute braune Farbe, bei sehr mässigem Erhitzen eine schwarze. Beide Farben lassen sich auch direct aus Manganchlorid (dem Rückstande bei der Chlorfabrikation) erzeugen.

Ein als Anstrichfarbe wohlgeeignetes grünes Pulver resultirt, wenn Mangancarbonat (ebenfalls aus den Chlorbereitungsrückständen durch Fällen mit Alkalicarbonat erhalten) unter Luftabschluss in einem verschlossenen Gefässe erhitzt wird. Man bewerkstelligt den Abschluss der Luft, indem man eine an dem Gefässe angebrachte Ansatzröhre mit Kohle lose ausfüllt, so dass wohl Gase und Dämpfe aus dem Innern entweichen, aber keine Luft eintreten kann.

Die schöne violette Farbe, die einer Phosphorsalzperle durch Manganoxyd ertheilt wird, brachte Leikauf [5]) auf die Idee, aus Phosphorsäure und Manganoxyd ein violettes Pigment darzustellen. Zu diesem Zwecke schmilzt er Braunstein, oder besser ein auf irgend eine Weise künstlich erhaltenes Manganoxyd mit Phosphorsäure und kocht die erhaltene Masse mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat aus, wodurch ein Theil des Manganoxyds niedergeschlagen wird. Man filtrirt die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, und verdampft das Filtrat zur Trockne. Hierauf wird die trockene Salzmasse abermals geschmolzen und nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht. Es hinterbleibt die gesuchte

---

[1]) J. G. Willans, Ber. chem. Ges. 1871, 287. [2]) Brown, Ebendas. 288. [3]) H. Sturm, Berg- und Hüttenm. Jahrbuch 1873, 21; Deutsche Industriezeit. 1872, 398. [4]) T. Rowan, Ber. chem. Ges. 1871, 856. [5]) Leikauf, Deutsche Industriezeit. 186, 428 und 376. Dingl. pol. J. CXC, 70.

Farbe als ein violettes Pulver, welches den Namen **Mangan-** oder **Nürnberger Violett** führt. Zusatz einer Eisenverbindung zur ersten Schmelze nuancirt die Farbe nach blau hin.

Ausser den bereits angeführten schwarzen, braunen und violetten Pigmenten ist nur noch einer Classe von grünen Manganfarben Erwähnung zu thun, welche ihre Färbung dem Bariummanganat verdanken. Zu ihrer Darstellung sind verschiedene Vorschriften gegeben worden. Rosenstiehl [1]) erhält ein solches Mangangrün durch Glühen eines feuchten Gemenges von 3 bis 4 Thln. Baryt, 2 Thln. Bariumnitrat und 0·5 Thln. Braunstein. Er wäscht die geglühte Masse mit wenig heissem und hernach mit kaltem Wasser, worin das mangansaure Barium unlöslich ist, aus. Die entstandene Farbe stellt ein smaragdgrünes krystallinisches Pulver dar, welches sich im trockenen Zustande sehr haltbar zeigt und auf entchlortem Papier oder Geweben durch Bindemittel wie Leim und Albumin befestigt werden kann. Sie wurde unter dem Namen „Rosenstiehl-Grün (*Vert tiges de roses!*)" in den Handel gebracht. L. Schad [2]) empfiehlt, der Masse etwas Schwerspath oder Porzellanerde zuzusetzen, um sie unschmelzbarer zu machen und eine innigere Mischung zu erzielen. Folgendes sind die von ihm angewandten Verhältnisse:

14	Thle.	Manganoxyd
80	„	Bariumnitrat
6	„	Schwerspath

oder

24	Thle.	Mangannitrat
46	„	Bariumnitrat
30	„	Schwerspath

Man erhitze ein nach obigen Gewichtsverhältnissen aus genannten Materialien hergestelltes inniges Gemenge bis es schön grün geworden. Durch Mahlen der erkalteten Masse unter Wasserzufluss erhält man sofort die gewünschte grüne Farbe als feines Pulver, dessen Beständigkeit wesentlich erhöht wird, wenn man es noch im feuchten Zustande mit circa 5 p. C. Gummi arabicum oder Dextrin versetzt.

So schön diese Farben auch sind, so hat es ihnen doch bis jetzt nicht recht gelingen wollen, in Aufnahme zu kommen. Nur in ganz vereinzelten Fällen sieht man sie in Anwendung. Fast eben so wenig Gebrauch hat man von den Salzen des Manganoxyduls zu machen

---

1) Rosenstiehl, Rapport sur le concours pour le prix Bonfils, par J. Nicklès, 1865, 6 u. 18. Journ. de pharm. et de chim. XXXV, 25; XLVI, 344. Dingl pol. J. CLXXVII, 409. Polyt. Notizbl. 1865, 264. Deutsche Industrieztg. 1865, 368. Archiv d. Pharm. CXXIII, 146. 2) L. Schad, Deutsche Industrieztg. 1865, 118.

gewusst. Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass eine wässerige Lösung von schwefliger Säure rasch in Schwefelsäure übergeht, wenn man derselben einige Tropfen schwefelsauren Manganoxyduls zusetzt. Ferner, dass bei der maassanalytischen Bestimmung der Oxalsäure durch übermangansaures Kalium die Oxydation der Oxalsäure schneller von Statten geht, wenn sich in der Lösung eine gewisse Menge von Manganoxydulsalz gebildet hat. Auch beschleunigt Mangansulfat die Oxydation der Oxalsäure durch Chromsäure, überhaupt vollzieht sich die Oxydation vieler Körper schneller bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen. Aus diesem Grunde setzt man ja auch dem Oelfirniss, damit er schneller trockne, Siccativ, das ist borsaures Manganoxydul, zu, oder nach Jacobson's Vorschlag ölsaures Manganoxydul. Die angeführten Thatsachen und noch mehrere andere sind es, die H. Schwarz [1]) die Vermuthung aussprechen lassen, dass ebenso ein Manganoxydulsalz die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure beschleunigen würde. Man kann vielleicht hier ebenso hoffnungsvoll in die Zukunft sehen, wie bei den Legirungen des Mangans mit Kupfer, Zinn u. s. w.

Indem wir uns nunmehr den

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure

zuwenden, betreten wir ein Gebiet, welches in den letzten Jahren eine vorher nicht geahnte Wichtigkeit für die Industrie und das menschliche Leben erlangt hat. Seitdem A. W. Hofmann 1859 auf die enorme Wirkungsfähigkeit der mangan- und übermangansauren Alkalien für Zwecke der Desinfection aufmerksam gemacht, wurde die Anwendung dieser Mittel zur Bekämpfung der in den letzten Jahren leider so häufig aufgetretenen epidemischen Krankheiten eine so allgemeine, dass ihre fabrikmässige Darstellung von Jahr zu Jahr an Bedeutung gewonnen hat. Während sie vor wenige Jahren noch kostbare Substanzen waren, die man nur in dem Laboratorium des Chemikers auffinden konnte, ist ihr Preis mit dem Wachsen der Fabrikation und dem Bekanntwerden neuerer und besserer Darstellungsmethoden ein so niedriger geworden, dass einer Anwendung zu technischen Zwecken nun schon lange nichts mehr im Wege steht. Es war bei Gelegenheit der Londoner Industrieausstellung, dass derartige Manganpräparate als Erzeugnisse der Industrie zum ersten Male vor die Oeffentlichkeit traten und besonders ist es der Londoner Fabrikant H. B. Condy, welcher sich Verdienste um ihre Einführung in den Handel erworben hat.

[1]) H. Schwarz, Breslauer Gewerbebl. 1865, Nr. 27. Polyt. Centralbl. 1865, 1023.

Darstellung der Manganate und Permanganate. Die älteren Vorschriften von Wöhler, Gregory und Böttger mussten erst verschiedene Modificationen erfahren, ehe sie den Anforderungen der Technik an ein gutes Verfahren in allen Fällen genügen konnten. Sie geben zu häufig schlechte Ausbeuten, welches wenigstens zum Theil in dem ungleichen Gehalt des angewendeten Manganerzes an Mangansuperoxyd, zum Theil auch in der Schwierigkeit begründet ist, den Braunstein in ein unfühlbares Pulver zu verwandeln. Zur Vermeidung dieser Uebelstände wendet Graeger [1]) statt des natürlichen ein künstliches Manganoxyd an, welches er aus den bei der Chlorbereitung abfallenden Laugen durch Fällen mit kohlensaurem Natrium (nachdem vorher durch Zusatz einer genügenden Menge des kohlensauren Alkalis das Eisen entfernt worden war) und Glühen des entstandenen Mangancarbonats erhält. Er schmilzt 130 Thle. dieses Manganoxydes mit 184 Thln. Kaliumhydroxyd unter Zusatz von 100 Thln. chlorsaurem Kalium, wobei eine Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$Mn_2O_3 + KClO_3 + 4HKO = 2KMnO_4 + KCl + 2H_2O.$$

Aus 1 Mol. Manganoxyd entstehen also 2 Mol. Kaliummanganat. Die oben angeführten Gemengtheile entsprechen ungefähr den aus obiger Gleichung sich theoretisch ableitenden Verhältnissen. Um das Kali, welches möglichst kohlensäurefrei angewendet werden muss, in innige Berührung mit dem Manganoxyd zu bringen, empfiehlt es sich, die nöthige Menge einer dem Gehalte nach bekannten Kalilauge mit dem chlorsauren Kalium rasch einzudampfen, während man das Manganoxyd unter Umrühren einträgt. Die eingetrocknete Masse wird dann höher erhitzt, wobei sie schmilzt, und $^1/_4$ Stunde in schwacher Rothgluth erhalten. Die Schmelze enthält mangansaures Kalium und löst sich in Wasser mit grüner Farbe auf. Um das mangansaure Salz in übermangansaures überzuführen, leitet man durch eine wässerige Lösung einen Strom Kohlensäuregas, bis ein Tropfen auf weissem Filtrirpapier einen rein rothen Fleck hinterlässt, und dampft alsdann die durch Marmor filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ab.

Entsprechend dieser Graeger'schen Vorschrift zur Darstellung des übermangansauren Kaliums wird nach der Pharm. Centralhalle [2]) übermangansaures Natrium durch Erhitzen von 12 Thln. Natriumhydroxyd mit 10 Thln. chlorsaurem Kalium und 18 Thln. feingepulvertem Braunstein erhalten. Man wird auch hier vortheilhaft die 12 Thle. festen Natriumhydroxyds durch 36 Thle. einer möglichst kohlensäurefreien Lauge von 1·337 Vol.-Gew. oder 34 Thle. einer solchen von

---

[1]) Graeger, Journ. f. prakt. Chem. XCVI, 169. Polyt. Centralbl. 1866, 137. Chem. Centralbl. 1866, 47. [2]) Vergl. auch Wagn. Jahresber. 1863, 356; 1865, 363.

1·365 ersetzen und dieselbe mit dem chlorsauren Kalium gemengt, unter allmäligem Zusatz der angegebenen Menge Braunstein eindampfen, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Sobald dieser Zeitpunkt gekommen, lässt man die Temperatur steigen, und wenn die Masse krümlich trocken erscheint, füllt man sie in einen eisernen Grapen, in welchem sie zum Rothglühen erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Grapens in Stücke geschlagen und mit ungefähr 200 bis 220 Thln. Wasser (der etwa 15 bis 17fachen Menge) übergossen, oder auch in 200 Thln. kochendes Wasser eingetragen. Die Lösung wird zur Klärung 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann zieht man den klaren Theil durch einen Heber in Stein- oder Glasflaschen von dem Bodensatze ab, wäscht letzteren aus und trocknet ihn. Der so hinterbleibende Rückstand kann an Stelle des Braunsteins für die Fabrikation verwerthet werden, indem man für 10 Thle. Braunstein 12 Thle. des Rückstandes anwendet. Kurz nach Veröffentlichung dieser Vorschrift wurde in dem Hamburger Gewerbeblatt [1]) ein Verfahren bekannt gemacht, welches die Anwendung des theuren chlorsauren Kaliums umgeht und letzteres durch ein billigeres Oxydationsmittel, den Kalisalpeter, ersetzt. Natronsalpeter wurde zu diesem Zwecke als nicht tauglich befunden, da derselbe sich schon bei einer Temperatur zersetzt, die zur Bildung des mangansauren Alkalis nicht hinreicht. Nach dem angeführten Blatte erhitze man in einem eisernen Grapen 10 Thle. Natriumhydroxyd und 1 Thl. Kalisalpeter zum Schmelzen und trage nach und nach stark erhitzten Braunstein von mindestens 80 p. C. unter Umrühren ein. Letzterer muss eine solche Temperatur haben, dass im Tiegel durch das Eintragen keine Unterbrechung des Schmelzens stattfindet. Die Operation ist als beendet anzusehen, wenn eine Probe sich in Wasser mit tief grüner Farbe auflöst. Alsdann wird der Grapen mit einem vorher glühend gemachten Schöpflöffel entleert und nach dem Abkühlen sogleich frisch beschickt. Ein Arbeiter kann so in drei Grapen an einem Tage 2 Ctnr. mangansaures Natrium fabriciren. Das zum Auflösen des im Kessel zurückbleibenden Schlammes dienende Wasser wird entweder zum Auflösen einer neuen Schmelze benutzt, oder in dasselbe auf 15^0 abgekühltes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet und die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit sodann als besonderes Desinfectionsmittel verwerthet.

Zur Darstellung festen übermangansauren Kaliums hat J. C. Sticht [2]) eine von der Graeger's nicht wesentlich abweichende Vorschrift gegeben. Man dampfe in einem eisernen Kessel 500 Thle. frisch bereitete Kali-

---

1) Hamb. Gewerbebl. 1866, Nr. 34. 2) J. C. Sticht, Wittstein's Vierteljahrsschr. XV, 259. Polyt. Centralbl. 1867, 614. Deutsche Industrieztg. 1867, 198.

lauge von 45° B. mit 105 Thln. reinem chlorsaurem Kalium rasch ein, während unter Umrühren nach und nach 182 Thle. feingepulverten Braunsteins zugefügt werden. Dann erhitze man bis zum ruhigen Fliessen und rühre auch während des Erkaltens tüchtig um. Die so erhaltene krümliche Schmelze wird hierauf zum zweiten Male in kleinen eisernen Kesseln erhitzt und zwar bis zum Rothglühen, wobei sie eine halbflüssige Consistenz annehmen muss. Sie wird nach dem Erkalten mit warmem Wasser ausgelaugt, und die klare Lauge zur Krystallisation eingedampft. 180 Thle. Braunstein liefern nach diesem Verfahren etwa 98 bis 100 Thle. übermangansaures Kalium.

Die Ueberführung des mangansauren Alkalis in das übermangansaure wurde gewöhnlich durch Erhitzen des stark verdünnten wässerigen Auszuges der Schmelze bewerkstelligt. Wie folgende Gleichung zeigt, geht dabei $^1/_3$ der Mangansäure in Form von Mangansuperoxydhydrat verloren:

$$3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2O = 2\,KMnO_4 + MnH_2O_3 + 4\,HKO.$$

Ein Zusatz von Salzsäure, oder Durchleiten von Kohlensäure, welche das bei der Umsetzung freiwerdende Kaliumhydroxyd zu binden im Stande sind, beschleunigen zwar die Operation und gestatten ein Arbeiten mit concentrirten Lösungen, können jedoch eine Fällung von Mangansuperoxydhydrat nicht verhindern. Daher leitet Städeler [1]), um dieser Fällung zu begegnen, in die wässerige Lösung der rohen Schmelze Chlor ein, bis sie eine rein rothe Färbung zeigt, engt sie alsdann durch Verdampfen so weit ein, dass das übermangansaure Kalium beim Erkalten auskrystallisirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhielt er eine Ausbeute von 90 p. C. Da in der wässerigen Lösung der Manganschmelze aber immer noch ein grosser Ueberschuss an Kalium- oder Natriumhydroxyd vorhanden ist, so ist das auf diese Weise erhaltene Präparat leicht mit kleinen Mengen des Chlorats verunreinigt, wodurch es für manche Anwendungen untauglich wird. Noch eine Darstellungsmethode des übermangansauren Natriums ist hier zu erwähnen, welche von Tessié du Motay & Maréchal [2]) herrührt. Dieselben haben die oxydirenden Eigenschaften dieses Salzes für Zwecke der Bleicherei verwerthet und stellen ihre Präparate im grossen Maasstabe mit vielem Erfolg auf einem Wege dar, der viel des Neuen und Interessanten bietet. Sie benutzen ein künstliches Manganoxyd, wie man solches durch Fällen mit Kalk aus den bereits mehrfach erwähnten bei der Chlorfabrikation hinterbleibenden Manganlaugen

---

1) Städeler, Journ. f. prakt. Chem. CIII, 107. Dingl. pol. J. CLXXXVII, 84. Polyt. Centralbl. 1868, 696. 2) Tessié du Motay u. Maréchal, Wagn. Jahresber. 1867, 652. Derselbe, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1867, 380.

erhält, verschmelzen dieses mit Natronsalpeter und leiten durch die geschmolzene Masse bei 400° einen Strom atmosphärischer Luft. Auch kann man das Oxyd zu gleichen Aequivalenten mit Natriumhydroxyd mengen und das Gemenge unter Luftzutritt auf 400° erhitzen. In beiden Fällen entsteht aus dem Manganoxyd mangansaures Natrium, welches nunmehr noch in das übermangansaure Salz übergeführt werden muss. Zu diesem Zwecke wird die wässerige Lösung der Schmelze mit einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium, Chlormagnesium oder Chlorcalcium versetzt, wobei, wahrscheinlich nach folgender Umsetzungsgleichung, übermangansaures Natrium entsteht unter gleichzeitiger Fällung von Mangansuperoxydhydrat:

$$3\,Na_2MnO_4 + 2\,MgSO_4 + 3\,H_2O = 2\,NaMnO_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2MgO_2 + H_2MnO_3.$$

Anwendungen des übermangansauren Kaliums.

Die ausgedehnte Anwendung, welche die übermangansauren Alkalien in den letzten Jahren in der Technik und im Laboratorium gefunden, ist eine Folge der Leichtigkeit, mit welcher diese sauerstoffreichen Verbindungen einen grossen Theil ihres Sauerstoffs an organische und unorganische Körper abgeben. Ausserdem bildet ihre stark tingirende Kraft eine werthvolle Zugabe für manche chemische Operationen.

Man kann dreierlei Arten der Anwendungen unterscheiden, nämlich:

I. Anwendung zu rein chemischen Zwecken.
II. Anwendung zu technischen Zwecken.
III. Anwendung zu sanitären Zwecken.

Was nun

I. die Anwendung zu rein chemischen Zwecken anbetrifft, so sehen wir die übermangansauren Alkalien schon seit langer Zeit für mancherlei Operationen benutzt, zumal zur Darstellung von Präparaten und zur Oxydation von Stoffen für analytische Zwecke. Jedoch hat das letzte Jahrzehnd auch hier manches Bemerkenswerthe geleistet. Man hat vorgeschlagen, übermangansaures Kalium zur Unterscheidung von Chlor, Brom und Jod zu benutzen [1]), indem eine Jodlösung mit ungefähr 1 Tropfen der Lösung genannten Reagenzes versetzt sich unter Reduction des Kaliumsalzes und Ausscheidung von Jod braun färbt, gleichgültig ob sie sauer oder alkalisch ist, nur dass sie im letzten Falle trübe sein würde. Die neutrale oder alkalische Lösung einer Bromverbindung wird durch übermangansaures Kalium

[1]) W. Lindner, Dingl. pol. J. 1869, CXCII, 340

nicht verändert, jedoch tritt beim Ansäuern mit Salpetersäure sofort dieselbe Reaction wie beim Jod ein. Die Lösung eines Chlorids hingegen wird weder in saurer, neutraler, noch alkalischer Lösung angegriffen.

Durch organische Substanzen wird das übermangansaure Kalium reducirt und entfärbt, wodurch es möglich wird, die in schlechtem Trinkwasser vorhandenen organischen Substanzen nicht allein qualitativ nachzuweisen, sondern innerhalb gewisser Grenzen auch der Menge nach zu bestimmen. Die geringste Spur Wasserstoffsuperoxyd macht sich in gleichem Sinne bemerkbar. Es würde zu weit gehen, hier auf alle Anwendungen, die die analytische Chemie von dem übermangansauren Kalium macht, einzugehen. Ein Blick in ein Lehrbuch der Chemie liefert einen genügenden Beweis für die analytische Bedeutung des Salzes; es ist in der That mit mehr oder weniger Erfolg für die volumetrische Bestimmung des Eisens, Braunsteins, Kupfers, Zinks, der Oxalsäure, Chromsäure, Harnsäure, des Zuckers, ferner der Salze der schwefligen, unterschwefligen, salpetrigen und arsenigen Säure, des Schwefelwasserstoffs, vieler Schwefelmetalle, des Jods, der Jodwasserstoffsäure und der Jodmetalle angewendet worden.

II. Anwendung zu technischen Zwecken. Hierher gehört die Werthbestimmung verschiedener Eisen- und Braunsteinerze, organischer Farbstoffe und Gerbsäure (etwa in Gerbhölzern) mittelst übermangansauren Kaliums. Es konnte aber nicht fehlen, dass die Industrie die oxydirenden Eigenschaften der mangan- und übermangansauren Verbindungen noch auf ganz andere Weise zu verwerthen suchte. Schon im Jahre 1861 schlug Barreswil vor, übermangansaures Alkali zum Bleichen von sämisch gegerbtem Leder zu benutzen. Tessié du Motay und Maréchal dehnten in der Folge diesen Vorschlag auf alle Gespinnstfasern aus, auf Baumwolle, Leinen, Hanf, Seide, Wolle u. s. w., für welchen Zweck sie das übermangansaure Alkali, und zwar das Natriumsalz, auf eben beschriebene Weise (vergl. S. 854) erzeugen.

Tessié du Motay und Maréchal wenden das übermangansaure Natrium auch zur Darstellung des Sauerstoffs im Grossen an. Ihr Verfahren gründet sich auf die Erfahrung, dass mangansaure und übermangansaure Alkalien bei 450° C., mit überhitztem Wasserdampf in Berührung, einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben, den sie beim nachherigen Erhitzen in einem Luftstrome bei beginnender Rothgluth wieder aufnehmen [1]). Hager [2]) empfielt übermangansaures Kalium als zweck-

---

[1]) Nähere Angaben über diesen Process sind in dem Aufsatze von Dr Oppenheim über die Elemente des Wassers, S. 9, enthalten. [2]) Hager. Deutsche Industrieztg. 1866, 505.

dienlich zur Herstellung eines völlig geruchlosen zur Mineralwasserfabrikation geeigneten Kohlensäuregases; man soll das betreffende Gas mehrmals mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 1000) waschen. Doch fand Graeger [1]), dass diese Methode nicht in allen Fällen günstige Resultate liefere.

Die oxydirenden Eigenschaften befähigen das übermangansaure Kalium in der Grove'schen Batterie als Ersatz der Salpetersäure aufzutreten. J. H. Koosen [2]) construirte mehrere derartige Batterien und fand sie anwendbar, sowohl um einen starken Strom zu erzeugen als auch zur Hervorbringung eines constanten schwächeren Stromes, wie solcher für telegraphische Zwecke etwa erforderlich ist. Diese Elemente haben vor den Grove'schen den Vorzug, gänzlich geruchlos zu sein.

III. Anwendung zu sanitären Zwecken. Wie schon bemerkt, ist man mit Hilfe der übermangansauren Alkalien im Stande, in einem schlechten Trinkwasser die gesundheitsschädlichen organischen Substanzen nachzuweisen und der Menge nach zu bestimmen. Schlechtes, faules Wasser kann durch dieselben wieder trinkbar gemacht werden. Was von der Wasserreinigung gesagt worden ist, gilt auch für die Luft; eine genügende Reinigung grösserer Luftmengen ist aber durch chemische Mittel nur äusserst schwer zu erzielen.

Da das übermangansaure Kalium nicht den üblen und die Athmungsorgane stark angreifenden Geruch des Chlors oder anderer Desinfectionsmittel besitzt, so wird es häufig und mit Vorliebe für Desinfectionszwecke benutzt. In einer mehr oder weniger concentrirten Lösung, je nach den Umständen, ist es die Waffe, mit welcher man die Cholera bekämpft durch Desinfection der die Krankheit verbreitenden Auswurfsstoffe der Kranken, und der Miasmen, welche, aus Closets, Pissoirs u. s. w. in Hospitälern und grossen Verkehrsanstalten aufsteigend, dem Gesunden Gefahr bringen können. Im Kriege 1866 leistete eine Verbindung von schwefelsaurem Eisen und übermangansaurem Natrium, die von Kühne [3]) als „Eisen-Chamäleon" empfohlen wurde, gute Dienste. Glänzend bewährt hat sich das übermangansaure Kalium ferner in Militairlazarethen zur Desinfection der sowohl den Arzt wie die Kranken so sehr belästigenden übelriechenden Wunden. In Anatomien und Krankenhäusern gebrauchen es die secirenden Aerzte als

---

[1]) Graeger, Wagn. Jahresber. 1867, 207. [2]) J. H. Koosen, Pogg. Ann. CXLIV, 627. [3]) Kühne, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1866, 116, 171.

Waschmittel, um den ihren Fingern sonst so hartnäckig anhaftenden Leichengeruch zu entfernen, kurz, es ist von so allgemeiner Anwendung geworden, dass es sogar auf dem Toilettentisch der eleganten Dame nicht fehlen darf. Sogar eine nach ärztlicher Anleitung präparirte Seife soll übermangansaures Kalium enthalten'(?) und manche theuer verkaufte Cosmetica, z. B. zum Reinigen der Zähne, sind weiter nichts als eine Lösung dieses Salzes.

Die Auszeichnungen für Manganerze auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

Nickel und Kobalt.

Von Dr. Künzel.
in Blasewitz.

Die Fabrikanten von Nickel und Kobalt haben die Gewohnheit ihre Fabrikationsmethoden mehr oder minder in Dunkel zu hüllen; meist erfährt man über eine Fabrikationsmethode erst dann etwas, wenn sie durch eine andere vortheilhaftere ersetzt worden ist oder wenn eine Fabrik die Erzeugung von Nickel- und Kobaltproducten aus irgend welchem Grunde gänzlich eingestellt hat. Es ist daher über die Neuerungen in diesem Zweige der Technik schwerer zu berichten, als über viele andere Theile der angewendeten Chemie.

Nickel.

Die Darstellung von metallischem Nickel und Kobaltproducten erfolgt entweder ausschliesslich auf trockenem Wege, durch Ansammeln des Kobalts, Nickels und Kupfers in einer Arsen- oder Schwefelverbindung (Speise oder Stein) unter Abscheidung des gleichzeitig in den Erzen enthaltenen Eisens durch Verschlackung, nachherige Verschlackung des Kobalts durch reinen Quarzsand und Ausfällen des im gebildeten Kobaltsilicate enthaltenen Kobaltoxyduls, durch Schmelzen mit überschüssiger Soda, Entfernung des Schwefels oder Arsens aus Stein oder Speise, welche kobaltfrei geworden sind, durch Rösten und Erhitzen mit Soda und Chilisalpeter und Reduciren des erhaltenen Nickeloxydes durch Kohle; oder die Darstellung erfolgt auf nassem Wege durch Auflösen der nickel- und kobalthaltigen Producte in Säuren und Trennung der gelösten Metalle durch chemische Agentien. — Da

aber mit sehr wenig Ausnahmen die nickel- und kobalthaltigen Erze arm an diesen Metallen und meist reich an Eisen sind und es technisch unmöglich ist, auf nassem Wege Producte zu verarbeiten, die eine grössere Menge Eisen enthalten, so muss der Darstellung des Nickels und der Kobaltproducte auf nassem Wege stets eine Concentration des Nickels und Kobalts auf trockenem Wege unter Abscheidung der grösstmöglichsten Menge Eisen vorausgehen.

Trennung des Eisens auf trockenem Wege.

Die vollständige Abscheidung des Eisens aus nickel- und kobalthaltigen Arsenmetallen bietet keine grossen Schwierigkeiten, da Eisen eine viel geringere Verwandtschaft zum Arsen hat als Kobalt und Nickel; schwieriger, und ein bis vor Kurzem nur unvollkommen gelöstes Problem, war die vollständige Abscheidung des Eisens aus kobalt- und nickelhaltigen Schwefelmetallen; es ist in der That der Neuzeit vorbehalten gewesen, diese Trennung in befriedigender Weise zu bewerkstelligen. Hierdurch ist nicht allein die Fabrikation des Nickels minder kostspielig geworden, sondern das Nickel, besonders das auf trockenem Wege dargestellte, hat auch, weil von besserer Qualität, neue und ausgedehntere Absatzquellen finden können. Die grosse Schwierigkeit der vollständigen Abscheidung des Eisens durch successive Röstungen und Schmelzungen oder durch Schmelzen der geschwefelten Producte im oxydirenden Gebläsefeuer liegt darin, dass Nickel und Kobalt nahezu dieselbe Verwandtschaft zum Schwefel haben als Eisen, und dass man bei dem bisher allgemein gebräuchlichen Gange früher eine solche Quantität Schwefel aus dem vom Eisen zu reinigenden Producte entfernte, als nöthig war um die Metalle auf der niedrigsten constanten Schwefelungsstufe zu erhalten. — Trat, wie fast immer, der Fall ein, dass Schwefel vom Kobalt- und Nickelsulfür getrennt wurde noch ehe alles Eisen durch Oxydation entfernt war, so war letzteres nicht mehr vollständig und immer nur mit grossen Verlusten an Nickel und Kobalt aus dem kobaltnickelhaltigen Producte zu entfernen. Höchst wahrscheinlich hat dies seinen Grund in der Existenz einer sehr constanten Legirung aus 2 Atomen Eisen und 1 Atom Nickel (Fe_2Ni). — Durch Zusammenschmelzen von $34\frac{1}{2}$ Theil Nickel mit $65\frac{1}{2}$ Theil Eisen kann man in der That diese Verbindung leicht in schönen Krystallen erhalten und man findet sie zuweilen genau von dieser Zusammensetzung in langen prismatischen Säulen in Nickelsteinen, die aus zu stark gerösteten Producten fallen.

Die jetzt auf einigen Hütten angewendete Methode der Eisenabscheidung beruht auf dem zuerst auf den Freiberger Hüttenwerken studirten Verhalten eines Gemisches von Bariumsulfat und Quarzsand gegen Schwefelmetalle.

Wird ein Gemisch von Bariumsulfat und Quarzsand erhitzt, so gehört starke Weissgluth dazu, dass Schwefelsäure ausgetrieben werde und sich kieselsaures Barium bilde; giebt man aber zu dem Gemisch Schwefeleisen, so findet schon bei Rothgluth unter Entwickelung von schwefliger Säure die Bildung eines leicht schmelzbaren Eisenbariumsilicates statt. — Schwefelkobalt und Schwefelnickel wirken zwar in gleicher Art, jedoch ungleich schwächer, und sobald Schwefeleisen vorhanden ist wird dieses vor Allem zersetzt, ehe Schwefelnickel durch den Schwerspath verschlackt wird.

Bei der Eisenentfernung im Grossen wird der rohe eisenhaltige Stein im Flammenofen mit einem Gemisch von 2 Theilen feinem Schwerspath und 1 Theil Quarzsand eingeschmolzen und zwar sind für 1 p. C. im Steine enthaltenes Eisen 18 bis 19 p. C. des Schwerspathgemisches erforderlich. Schmilzt man kupfer- und eisenhaltige Arsenverbindungen von Nickel und Kobalt mit diesem Gemisch ein, so scheidet sich Schwefelkupfer ab und Eisen wird mit dem Baryt verschlackt, es scheint sich hier zuerst das Arseneisen mit dem Baryt unter Bildung von Schwefelbarium zu zerlegen, welches sich mit dem vorhandenen Arsenkupfer unter Entweichen von Arsen in Schwefelkupfer umsetzt.

Bei Stolberg in der Nähe von Aachen findet man eine Art eisenhaltigen Schwerspathes, der für diese Reinigung sehr gut zu verwenden ist, um so vortheilhafter, als er beim Erhitzen im Flammenofen zu Pulver zerfällt, das Zerkleinern desselben also nur geringe Kosten verursacht.

Rud. Wagner[1]) schlug vor, die oxydirende Wirkung des Chilisalpeters für die Entfernung des Eisens, Schwefels und Arsens aus eisenhaltigen Nickelsteinen und Speisen zu benutzen. — Bei arsenhaltigen Producten steht diese Methode der meist gebräuchlichen, d. i. Rösten der eisenfreien Arsenmetalle und nachheriges Erhitzen mit Salpeter und Soda nach, weil bei der Wagner'schen Methode in Folge der stetigen Reduction eines Theils Arsenik aus dem arsensauren Natron durch Kupfer und Nickel das Arsen nie ganz entfernt werden kann; bei schwefelhaltigen Producten hat Verfasser durch die Wagner'sche Methode das Eisen nicht so vollständig entfernen können, wie dies technisch nöthig ist, wahrscheinlich weil durch das Schmelzen mit Salpeter der Schwefel leichter als das Eisen oxydirt wird und das Eisen der einmal gebildeten Eisennickellegirung durch Salpeter sich, wenn überhaupt, nicht viel leichter, als das Nickel oxydirt[2]). Dagegen kann die Wagner'sche Methode dann mit Vortheil angewendet wer-

---

[1]) Wagner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 134. [2]) Möglicher Weise konnte das Resultat wohl davon abhängen, dass gleichzeitig die nöthige Menge Kieselsäure vorhanden ist, um das gebildete Eisenoxydul zu binden.

den, wenn man vorher auf andere Art eisenfreigemachte Nickelsteine, die eine solche Quantität Kupfer enthalten, dass das resultirende Metall nicht zu schwer schmelzbar ist, auf schwefelfreies Metall verschmelzen will.

Darstellung des Nickels auf nassem Wege.

Die Darstellung des Nickels und Kobalts auf nassem Wege, die, gut geleitet, stets ein reineres Product als die Darstellung auf trockenem Wege geben muss, kann einen allgemein bestimmten Gang ebensowenig verfolgen, als die Trennung der verschiedenen Metalle durch bestimmte Reagentien bewerkstelligen, denn der Nickel- und Kobaltfabrikant ist genöthigt, da die zu verarbeitenden Erze und Producte sehr verschiedenartiger Zusammensetzung sind und er meist alle möglichen Erze zu verarbeiten gezwungen ist, seine Fabrikationsmethode je nach dem zu verarbeitenden Erze abzuändern. Wollte der Nickelfabrikant z. B., wie dies meist bei eisenreichen und kupferärmeren Lösungen gebräuchlich ist, in kupferreichen und eisenarmen Lösungen, in denen Kupferchlorür in grösseren Mengen vorhanden ist, zuerst das Eisen durch Chlorkalk und Aetzkalk entfernen, ehe er das Kupfer abscheidet, so müsste er, da Kupferchlorür nicht neben Eisenchlorid bestehen kann, erst unnöthigerweise alles vorhandene Kupferchlorür durch den immerhin theuren Chlorkalk in Kupferchlorid überführen.

Da nun die Nickelfabrikation auf nassem Wege je nach dem zu verarbeitenden Erze und der Situation der Fabrik eine andere sein muss und daher ein allgemein geeigneter Gang der Fabrikation nicht empfohlen werden kann, so müssen wir die Trennungen der verschiedenen mit den Nickelerzen vorkommenden Körper im Einzelnen betrachten.

Die Nickelfabrikation auf nassem Wege begreift in der Hauptsache folgende Operationen:

1. Auflösen der gerösteten Producte in Salzsäure oder Schwefelsäure.

2. Trennung des Eisens durch Kalk, kohlensauren Kalk oder Soda nach vorhergehender Oxydation durch Chlor oder Chlorkalk, wenn das Eisen als Chorür oder Oxydul in Lösung war.

3. Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali.

4. Ausfällung des Kobalts als Sesquioxyd durch Chlorkalk.

5. Fällung des Nickels als Nickeloxydhydrat oder Nickelcarbonat durch Kalkmilch oder Soda.

6. Glühen des Niederschlages, um wasserfreies in verdünnten Säuren unlösliches Nickeloxyd zu erhalten.

7. Ausziehen des überschüssig zugesetzten Kalkes sowie Gypses aus dem geglühten Nickeloxyd.

8. Reduction des reinen Nickeloxydes durch Glühen mit Kohle.

Die vollständige Auflösung der auf Nickel oder Kobalt zu verarbeitenden Erze oder Producte kann oft mit Vortheil umgangen werden; z. B. bei der Verarbeitung des von R. Hermann [1]) als Rewanskit bezeichneten Nickelsilicates, welches am Ural im Jahre 1866 entdeckt, dort in ziemlichen Mengen gefunden wird. — Hierbei ist die Auflösung, durch Anrühren des Erzes mit Schwefelsäure und Erhitzen der Masse bis zum Unlöslichwerden der gallertartigen Kieselsäure und Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls, sowie nachheriges Ausziehen mit Wasser vortheilhaft zu ersetzen.

Die von R. Hermann angeführte Darstellungsmethode ist verwerflich, denn einestheils wird dabei unnöthig Schwefelsäure verausgabt, um später zu fällendes Eisenoxydul zu lösen, anderentheils kommt dadurch eine ziemliche Menge Kieselsäure in Lösung, welche so wie die Lösung neutralisirt wird eine ihr entsprechende Menge Nickel als kieselsaures Nickel mit dem Eisenoxyde zur Fällung bringt. — Man hat sich überhaupt jederzeit zu hüten, Kieselsäure in die nickelhaltigen Lösungen zu bringen, denn sobald die anfangs sauren Lösungen neutralisirt werden, fällt alle Kieselsäure als kieselsaures Nickel aus. Bei Analysen zieht sich zuweilen eine geringe Menge Kieselsäure durch alle Operationen, es giebt kein einfacheres Mittel, diese gleich von vornherein gänzlich zu entfernen, als indem man zu der neutralen Lösung etwas eines neutralen Nickelsalzes zufügt.

Kupferfällung.

Als Neuerung und Fortschritt bei der Kupferabscheidung aus den Lösungen dürfte der von Gerstenhöfer nach dem Principe seines Röstofens zuerst in Freiberg für die Ausfällung des Arsens aus der Schwefelsäure construirte Fällthurm anzusehen sein. — Ein solcher Apparat schliesst jedes Entweichen von Schwefelwasserstoff aus und bewirkt die Fällung der Schwefelmetalle in der kurzmöglichsten Zeit. — Die Lösung, automatisch in dem obersten, hydraulisch verschlossenen Theil des Thurmes aufgegeben, fällt tropfenweise in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff von einem der etagenartig in dem Thurm angebrachten Träger zum anderen und kommt am unteren Theil des Thurmes mit Schwefelkupfer gemischt und wenn die Lösung nicht in zu grosser Menge aufgegeben wurde, vollkommen kupferfrei mittelst eines hydraulischen Verschlusses aus dem Thurm. Der Thurm ist am oberen und unteren Theil mit dem Schwefelwasserstoffentwickelungs-

[1]) Hermann, J. f. prakt. Chem. CII, 405.

apparat in Verbindung, und in denselben wird auch der in der kupferfreien Lösung aufgelöste Schwefelwasserstoff durch Erhitzen derselben mittelst Wasserdampf zurückgetrieben. Die Darstellung des für die Schwefelwasserstoffentwickelung nöthigen Schwefeleisen geschieht mit Vortheil in einem continuirlich arbeitenden Ofen mit aufrechtstehenden, ungefähr $1^1/_4$ m hohen Röhren aus feuerfestem Thon, welche mit Eisenstücken angefüllt werden. Ist das Eisen in den Röhren hinreichend erhitzt und man wirft oben Schwefel in Stücken in die Röhren, so fliesst ohne Schwefelverluste einfach Schwefeleisen durch einen am unteren Theil der Röhre befindlichen Schlitz ab.

Ist eine Nickelfabrik in der Nähe einer Sodafabrik gelegen, so sind mit Vortheil die frischen Schwefelcalciumrückstände der Sodafabrikation für die Kupferfällung zu benutzen. — Die Schwefelcalciumrückstände, die unter Wasser aufbewahrt sich ziemlich gut halten, werden zu einem feinen Brei mit Wasser gemahlen und als solcher in die stets etwas sauer gehaltene und fortwährend umgerührte Lösung nach und nach eingetragen, bis alles Kupfer gefällt ist.

Es ist gut, den Arbeitern, die mit Schwefelwasserstoff umzugehen haben, wenn man voraussetzt, dass sie davon eine gewisse Menge einathmen könnten, ein Quantum Spirituosen oder Wein zu verabfolgen; Schwefelwasserstoff verlangsamt den Blutumlauf, welche Wirkung durch die den Blutumlauf beschleunigende Eigenschaft des Alkohols aufgehoben zu werden scheint.

Trennung des Kobalts vom Nickel.

Die Trennung des Kobalts vom Nickel kann nicht durch salpetrigsaures Kalium bewirkt werden, wenn gleichzeitig Kalk in Lösung ist; es kann dieses Reagenz in diesem Falle nicht einmal zur Prüfung der Nickellösungen auf Kobalt benutzt werden, denn befinden sich neben Nickel Kalk oder andere alkalische Erden in Lösung, so wird ein gelbes, dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali ganz ähnliches Salz gefällt, welches nach Erdmann [1]) die Zusammensetzung $K_2\,Ca\,Ni\,(NO_2)_6$ [2]) hat. Wenn hinreichend Kalk vorhanden ist, fällt alles Nickel nach dem Kobalt als salpetrigsaures Nickeldoppelsalz aus.

---

[1]) Erdmann, J. f. prakt. Chem. XCVII, 385. [2]) Das gelbe Kaliumkobaltnitrit entspricht bekanntlich in seiner Zusammensetzung dem rothen Blutlaugensalz:

Rothes Blutlaugensalz, $K_6\,Fe_2\,(CN)_{12}$,
Kaliumkobaltnitrit, $K_6\,Co_2\,(NO_2)_{12}$.

Das angeführte Calciumnickelnitrit würde in gewissem Sinne dem gelben Blutlaugensalze entsprechen:

Gelbes Blutlaugensalz, $K_4\,Fe\,(CN)_6$,
Calciumnickelnitrit, $(K_2\,Ca)\,Ni\,(NO_2)_6$. A. W. H.

In Bruno Kerl's Metallurgie (Bd. 4, S. 482) ist angeführt, dass Patera in Joachimsthal die Trennung des Kobalts vom Nickel durch Kaliumhydrosulfat bewirkt; wir haben damit kein günstiges Resultat erzielt. — Dagegen ist die Trennung des Kobalts vom Nickel durch Ammoniumsulfat unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in allen solchen Producten oder Erzen, in denen der Kobaltgehalt im Verhältniss zum Nickelgehalte ein nicht zu geringer ist, wenn es nicht auf grosse Reinheit ankommt, mit Vortheil zu verwenden.

Die Trennung ist ziemlich genau, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt waren, welcher Fehler natürlich durch Abdampfen der Lösungen zu corrigiren ist; das Nickel scheidet sich als schwerlösliches Doppelsalz, Nickelammoniumsulfat, aus, während reines Kobaltdoppelsalz in Lösung bleibt. Aus ersterem wird durch Erhitzen in Thonröhren das Ammoniumsulfat ausgetrieben und zu späteren Fällungen aufs Neue verwendet, letzteres wird durch Schwefelammonium zersetzt, das Schwefelkobalt geröstet und durch Glühen mit Soda und etwas Salpeter in Oxyd verwandelt. — Das Nickelsulfat lässt sich durch Rösten mit etwas Kohlezusatz fast vollständig in Oxyd überführen, die letzten Spuren von Schwefel werden durch Glühen mit Soda und Salpeter und Auswaschen entfernt.

Trennung des Calciumsulfats vom Nickeloxyd.

Das Auswaschen des schwefelsauren Kalkes aus dem geglühten und mit Wasser feingemahlenen Nickeloxyde mit angesäuertem Wasser ist viel zu zeitraubend, um bei einer Fabrikation im grösseren Maassstabe angewendet werden zu können; besser ist die Trennung durch Glühen des unreinen Oxydes mit Soda und Auswaschen des Natriumsulfats mit Wasser zu bewerkstelligen, doch wird hierbei in der Regel eine zu grosse Menge Soda verwendet und das Glühen bringt unnöthige Kosten. — Viel besser geschieht die Reinigung des geglühten und mit Wasser feingemahlenen Nickeloxyds dadurch, dass man fürs Erste allen darin enthaltenen bei der Fällung überschüssig zugesetzten Kalk mit Salzsäure haltendem Wasser auszieht, hierauf das Oxyd in Fässern durch Einleiten von Dampf zum Kochen bringt und nach und nach eine Lösung von Natriumcarbonat in solcher Menge zufügt, dass nach ungefähr $^1/_4$ stündigem Kochen noch überschüssiges Carbonat in Lösung bleibt. Ist dies der Fall, so ist aller schwefelsaurer Kalk durch die Sodalösung in Natriumsulfat und Calciumcarbonat verwandelt. Ersteres wird vollständig ausgewaschen und alsdann der gebildete kohlensaure Kalk durch mit Salzsäure angesäuertem Wasser ausgezogen.

Reduction des Nickeloxydes.

Die Reduction des ohne alle Beimengungen einer organischen Substanz, wie Mehl, Melasse etc., meist in Würfelform gepressten Nickeloxydes erfolgt bei starker Rothgluht durch den einfachen Contact mit gröblich gestossener Kohle; die Reduction schreitet von aussen nach dem Innern der Würfel fort, indem die nach aussen liegenden bereits zu Metall reducirten Schichten stets durch den Contact mit der Kohle Kohlenstoff aufnehmen und nach dem Innern des Würfels übertragen. — Lässt man nach vollendeter Reduction der Würfel dieselben noch bei Hitze im Contact mit der Kohle, so nimmt das Nickel mehr und mehr Kohlenstoff auf; die Würfel werden mit steigendem Kohlenstoffgehalte compacter, bei sehr hohem Kohlenstoffgehalte schmelzen sie.

Der Kohlenstoffgehalt muss von dem Fabrikanten in seinem Producte möglichst constant gehalten werden, weil sonst der Consument, der eine bestimmte Qualität Kupfer mit dem Nickel zusammenzuschmelzen gewöhnt ist, Schwierigkeiten beim Walzen oder Ziehen der Legirungen hat, da Nickel mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten ungleiche Mengen in dem Kupfer enthaltenen Kupferoxyduls daraus entfernen.

Die Reduction geschieht meist in Thontiegeln, die auf die Sohle eines Flammofens gestellt werden, was ziemliche Arbeitskosten und grossen Brennmaterialienverbrauch neben unregelmässigen Producten zur Folge hat.

In der Nickelhütte bei Lüttich verwendete der Verfasser einen continuirlich arbeitenden Ofen, in dem die Reduction in aufrechtstehenden Röhren erfolgte. Der Ofen, ein Flammofen, bestand aus einem Feuerraum und dem daneben liegenden Reductionsraume, von 1 m Höhe zwischen den beiden Wölbungen, in letzterem befanden sich 6 oben und unten offene Röhren aus feuerfestem Thon, die durch 6 in der obern und 6 diesen entsprechende Oeffnungen in der untern Wölbung durch den Reductionsraum geschoben wurden; hinter dem Reductionsraum waren noch 2 Gasmuffeln angebracht, in welchen man durch die verlorene Hitze des Reductionsofens das Nickeloxydhydrat calcinirte. Die Thonröhren ruhten unterhalb des Ofens auf circa $1\frac{1}{2}$ m langen Röhren aus Eisenblech, die an ihrem unteren Theile mit $\frac{3}{4}$ ihrer Peripherie auf einer Eisenplatte aufsassen; letztere hatte also Eisen- und Thonröhren nebst der Charge zu tragen.

Die bei der ersten Anfeuerung des Ofens von oben bis unten mit gröblich gestossener Holzkohle angefüllten Röhren werden oben mit dem Gemisch von in Würfel geformtem Nickeloxyd und Holzkohle beschickt. Alsdann wird aus der Oeffnung, die der Ausschnitt am unteren Theil der Eisenröhre zwischen dieser und der tragenden Platte lässt, je nach dem Ofengange, eine oder mehrere Schaufeln, des Ge-

misches von metallisch gewordenen Nickelwürfeln und Kohle herausgezogen, wodurch natürlich die ganze Beschickungshöhe in der Röhre heruntersinkt und so jeder Theil derselben alle Höhen der Thonröhre durchläuft, hier reducirt und gekohlt wird und sich schliesslich in der Eisenblechröhre abkühlt. Meist zieht man alle $^3/_4$ bis 1 Stunde das reducirte Nickel schaufelweise aus. Ein solcher Ofen consumirte in 24 Stunden 900 bis 1000 Kg Kohle und man konnte mit 6 Röhren von 20 cm Weite circa 500 bis 600 Kg Nickel reduciren; ein Arbeiter genügte für den ganzen Dienst des Ofens.

Gasabsorption der schmelzenden Nickelkupferlegirungen.

Legirungen aus Kupfer und Nickel absorbiren beim Schmelzen ziemliche Mengen Gase; diese Gasabsorption steigt proportional mit dem Gehalte der Nickelkupferlegirung an Nickel und mit der Temperatur des schmelzenden Metalles. Der Gasabsorption sind hauptsächlich die Schwierigkeiten zuzuschreiben, die man zu überwinden hat, wenn man z. B. behufs der Münzdarstellung compacte Güsse aus der Legirung von 25 p. C. Nickel und 75 p. C. Kupfer zu produciren hat.

Schmilzt man eine Legirung von 80 p. C. Nickel und 20 p. C. Kupfer in einem Graphittiegel, der bis zur Hälfte mit flüssigem Metall gefüllt ist, bei Weissgluth, zieht ihn bei dieser Temperatur aus dem Ofen und kühlt ihn schnell ab, z. B. durch Einsetzen in ein dem Tiegel entsprechendes in einem grossen kalten Eisenblock befindliches Loch, so steigt durch die mit der plötzlichen Abkühlung erfolgende heftige Gasentbindung der flüssige Tiegelinhalt über den Tiegel hinaus.

Dieser Gasabsorption ist es auch wahrscheinlich zuzuschreiben, dass man beim Granuliren von Nickelkupferlegirungen in Wasser oft hohle Kugeln erhält. Ich erhielt einmal beim Granuliren einer Legirung von 80 p. C. Kupfer und 20 p. C. Nickel hohle Kugeln von so geringer Wandstärke, dass sie auf dem Wasser schwammen, leider aber in so geringer Menge, dass eine Bestimmung des in den Kugeln eingeschlossenen Gases unmöglich war [1]).

Anwendungen von Nickel und Kobalt.

Bis vor circa 12 Jahren beschränkte sich die Verwendung des Nickels ausschliesslich auf die Darstellung des Neusilbers, einer je nach

---

[1]) Der Herausgeber verdankt der Güte des Herrn Dr. Künzel eine Probe dieser Kugeln; sie erinnern lebhaft an die auf dem Wasser schwimmenden hohlen Quecksilberkugeln, welche sich beim Einfallen eines luftgemischten Wasserstrahles in Wasser bilden. A. W. H.

der Zusammensetzung mehr oder weniger silberähnlichen Legirung aus Nickel, Kupfer und Zink.

Die damalige allerdings limitirte Verwendung des Nickels, welche sich hauptsächlich auf drei grösseren Consumationspunkten, Berlin, Paris und Wien, mit ihren bedeutenderen Fabriken für Löffel und Tafelgeschirre aus Neusilber concentrirte, kam um so mehr für die Entwickelung der Nickelindustrie in Betracht, als dieses Metall immer mehr oder weniger Luxusartikel blieb, ein Umstand, welcher bei irgend einer allgemeineren Geschäftskrisis eine Verkaufsstockung mit schneller Preisverringerung des Productes hervorrief, während auf der anderen Seite bei flottem Absatz seiner Producte dem Nickelfabrikanten bald die Erze mangelten, da viele Lagerstätten armer Nickelerze, durch die Preisvariationen des Nickels, und mithin der Erze, unausgebeutet liegen bleiben mussten, weil deren Exploitation eben bei niedrigen Nickelpreisen ohne Gewinn oder mit Verlust hätte stattfinden müssen.

Um den jungen in Deutschland entstandenen Industriezweig, die Nickelfabrikation, auf einer festen Basis zu begründen, um dem Nickel einestheils nicht bloss als Luxusmetall, sondern als Metall von wirklich praktischem Werthe Geltung zu verschaffen, anderentheils ärmere Erzvorkommnisse ausbeutungsfähig zu machen und sich hierdurch vor Erzmangel zu bewahren, war es die Aufgabe der Nickelfabrikanten, neben Vervollkommnung ihrer Fabrikationsmethoden behufs billigerer Darstellung eines reineren Productes, dem Nickel neue praktische Verwendungen zu suchen.

Es ist nicht zu verkennen, dass die Nickelfabrikanten in der Letztzeit, in der die Nickelindustrie bei den heftigen Schwankungen der Grossindustrie mehr als jede andere zu leiden hatte, in dieser Beziehung eine grosse Thätigkeit entfaltet haben und diese Bemühungen haben wenigstens nach einigen Richtungen günstige Resultate erzielt.

Im Jahre 1860 wurden in der Geschützgiesserei in Lüttich Versuche gemacht, das Gusseisen für Geschützguss durch Zusatz einer geringen Nickelquantität zu verbessern; das Resultat soll ein negatives gewesen sein und wir müssen bekennen, dass wir nicht verstehen, aus welchen Gründen und auf welche Eigenschaften des Nickels oder des Roheisens gestützt diese Versuche unternommen worden sind. — Ungefähr zur gleichen Zeit wurden in Belgien Versuche angestellt, durch Zusatz von Nickel zum Stabeisen eine besondere Qualität Eisen, ähnlich gewissen Meteoreisen, zu erhalten, die Resultate entsprachen indessen nicht den gehegten Erwartungen.

Nickellegirungen als Lagermetall.

Versuche einer nickelhaltigen Bronzelegirung mit 5 p. C. Nickel Eingang als Axenlager zu verschaffen, haben ebenfalls kein günstiges

Resultat ergeben; die Abnutzung dieser Lager war allerdings bedeutend geringer als die von Lagern aus gewöhnlicher Bronze, durch den Zusatz von Nickel zur Axenlagerbronze wurde aber dieselbe so entschieden spröde, dass solche Nickelbronzelager bei sehr geringen Stössen leicht zerbrachen und daher bei Eisenbahnwaggons und bei Maschinen, die Stösse auszuhalten hatten, nicht zur Verwendung kommen konnten.

Nickellegirungen als Geschützmetalle.

Ebenso haben ausgedehntere Versuche, durch Legirungen aus Nickel und Kupfer oder aus Nickel, Kupfer und Zinn die gewöhnliche Geschützbronze vortheilhaft zu ersetzen, zu keinen günstigen Resultaten geführt. Die Legirungen aus Kupfer und Nickel ohne Zinn sind zwar constante Legirungen, d. h. sie trennen sich bei langsamer Abkühlung nicht in zwei oder mehrere Legirungen von verschiedenen Zusammensetzungen, wie es die gewöhnliche Geschützbronze thut, es war jedoch nicht möglich, mit diesen zwei Metallen, in verschiedenen Proportionen verbunden, eine Legirung zu erhalten, die für Geschützzwecke anwendbar gewesen wäre; bei niedrigem Nickelgehalte, bis zu 10 p. C., wurde die für Geschützzwecke nöthige Härte und Elasticität nicht erreicht, bei höherem Nickelgehalte war es dagegen, wegen Gasabsorption der schmelzenden Legirung, unmöglich, hinreichend compacte Stücke durch den Guss zu erlangen; die Gussstücke enthielten bis 10 p. C. Hohlräume.

Durch Zusatz von Nickel in verschiedenen Proportionen zur Geschützbronze wurde zwar die Härte derselben etwas erhöht, im Uebrigen aber die Geschützbronze keineswegs verbessert.

Die bei D. Kirkaldy in London angestellten Festigkeitsversuche ergaben folgende Resultate:

Zusammensetzung			Elasticitätsgrenze. Kg pro □ cm	Absolute Festigkeit. Kg pro □ cm	Verlängerung der Barre durch den Zug. Maass der Zähigkeit	Verringerung des Barrenquerschnittes durch den Zug. Maass der Härte
Nickel	Kupfer	Zinn				
5	95	—	unter 500 Kg	1682 Kg	14·7 p. C.	27·6 p. C.
10	90	—	520 „	1830 „	15·6 „	26·1 „
5	90	5	1118 „	1972 „	7·2 „	21·5 „
10	85	5	1334 „	2665 „	9·7 „	15·1 „
20	75	5	1440 „	2220 „	3·8 „	10·1 „
5	85	10	1263 „	1621 „	1·0 „	3·3 „
10	80	10	1568 „	2032 „	1·1 „	1·5 „
Beste Geschützbronze						
—	90	10	1356 „	2384 „	6·8 „	6·7 „

Anwendung des Nickels für Scheidemünzen.

Den günstigsten Umschwung hat die Nickelindustrie durch die Verwendung des Nickels für Scheidemünzen erhalten.

Durch Gesetz vom 7. Mai 1850 adoptirte die Schweiz die ersten nickelhaltigen Münzen, deren Zusammensetzung allerdings noch Vieles zu wünschen übrig liess. Einestheils enthalten diese Münzen eine gewisse Proportion Silber, welches aber ohne irgend welchen wirklichen Nutzen zu bringen, kaufmännisch verloren geht; vielleicht beabsichtigte man eine leichtere Constatirung der Nachahmungen, die jedoch nur durch die chemische Analyse erfolgen kann, vielleicht den im Verhältniss zur Grösse höheren reellen Werth der Münzen, der sich aber durch erhöhten Nickelgehalt derselben viel besser erreichen lässt. Anderentheils enthalten die Schweizermünzen aber auch Zink, ein Metall, welches seiner leichten Verflüchtigung beim Schmelzen wegen nie in den Münzen, bei denen eine genaue Zusammensetzung mehr als anderswo nöthig ist, vorkommen sollte.

Die Schweizermünzen sollen in den 20-, 10- und 5-Centimesstücken je 15, 10 und 5 p. C. Silber und durchgängig 10 p. C. Nickel und im

Uebrigen Kupfer und Zink enthalten; in Folge der Anwesenheit des Zinks sind diese Gehalte aber nicht constant. 1856 adoptirten die Vereinigten Staaten von Nordamerika eine gelbliche Legirung aus 12 p. C. Nickel und 88 p. C. Kupfer für die Darstellung der 1-Centsstücke.

Nach längerem Studium der Nickellegirungen begann 1860 Belgien die Fabrikation von Nickelmünzen aus einer Legirung von 25 p. C. Nickel und 75 p. C. Kupfer. Eine gleiche Zusammensetzung adoptirten 1866 die Vereinigten Staaten von Nordamerika für die Darstellung der 3- und 5-Centsstücke; 1872 das Kaiserthum Brasilien und durch Gesetz vom 9. Juli 1873 (Reichsgesetzblatt S. 233) resp. Bundesrathsbeschluss vom 8. Juli 1873 (Protokolle §. 521) das deutsche Reich für die Darstellung der 5- und 10-Pfennigstücke. Die Vortheile und Nachtheile der binären Legirungen aus Nickel und Kupfer für Münzzwecke kurz zusammengefasst stellen sich wie folgt heraus: Nickel hat im Verhältniss zu den anderen für Scheidemünzen verwendbaren Metallen einen ziemlich hohen reellen Werth; die aus seinen Legirungen dargestellten Scheidemünzen können daher mit einem höheren reellen Werthe ausgegeben werden, ohne durch zu grosses Gewicht unbequem zu werden.

Belgien emittirte die 5-Centimesstücke pro 1 Kg zu 16·66 Frcs., die 10-Centimesstücke pro 1 Kg zu 22·22 Frcs. bei einem Kostenpreise der Münzen von 8 Frcs. pro 1 Kg und einem reellen Werthe der darin enthaltenen Metalle (Nickel kostete im Jahre 1860 13 Frcs. das Kg Kupfer $2^1/_2$ Frcs.) von 5·12 Frcs. pro 1 Kg, also zu 0·412 vom Kostenpreise und 0·262 vom damaligen reellen Werthe der Metalle ohne Arbeitskosten.

Deutschland emittirt die 5-Pfennigstücke zu 20 Rmk., die 10-Pfennigstücke zu 25 Rmk. pro 1 Kg, im Mittel zu $22^1/_2$ Rmk., bei einem reellen Werthe der darin enthaltenen Metalle (Nickel jetzt zu 21 Rmk., Kupfer zu 2 Rmk. das 1 Kg) von $6^3/_4$ Rmk. und die Münzdarstellungskosten zu $2^1/_4$ Rmk. pro 1 Kg inbegriffen zu einem Kostenpreise der Münzen von 9 Rmk. das Kg, also zu 0·400 vom Kostenpreise und 0·300 vom reellen Werthe der Legirung. Die sächsischen 5-, 2- und 1-Pfennigstücke aus Kupfer sind mit $6^3/_4$ Rmk. pro 1 Kg emittirt, also zu $^3/_{10}$ vom reellen Metallwerthe.

Die französischen Bronzemünzen sind mit 10 Frc. pro 1 Kg emittirt, also zu $^1/_4$ vom reellen Metallwerthe.

Man hat daher von den verschiedenen Scheidemünzen pro 10 Rmk. nominellen Werth zu tragen:

			Reeller Metallwerth nach den Metallpreisen von 1874.	1860.
Deutsches Nickelgeld	444 g	=	3·00 Rmk.	1·82 Rmk.
Belgisches „	641 „	=	4·36 „	2·62 „
Sächsisches Kupfergeld	1·482 Kg	=	3·00 „	2·37 „
Französisches Bronzegeld	1·250 „	=	2·50 „	2·00 „

Als Nachtheil der Nickelmünzen könnte angeführt werden, dass in Folge der Fluctuationen im Handelswerthe des Nickels der reelle Werth dieser Scheidemünzen ziemlichen Schwankungen unterworfen ist. Diese Werthschwankungen können jedoch nur in den Grenzen bleiben, wie sie andere für Scheidemünzen verwendete Metalle bieten. Es ist zwar eine Wertherhöhung des Nickels bei gesteigerter Nachfrage möglich, was eine Erhöhung des reellen Werthes der Scheidemünzen mit sich bringen würde, eine Werthverringerung unter eine bestimmte Grenze ist jedoch unmöglich, denn ein geringster Preis, z. B. der von den Jahren 1860 bis 1865, ist durch das Vorkommen des Nickels in den Erzen selbst bedingt, da unter einem bestimmten Verkaufspreise des Nickels die Ausbeutung fast aller Nickelerzgruben und die Verarbeitung der Erze auf Nickel bei dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft unmöglich wäre.

Neben dem hohen reellen Werthe des Nickels sind die grosse Härte seiner Legirungen und die Schwierigkeiten, die mit der Verarbeitung derselben verbunden sind, speciell der jetzt allgemeiner für Münzzwecke adoptirten Legirung aus 25 p. C. Nickel und 75 p. C. Kupfer Hauptvortheile der Nickelmünzen. — Sie bilden die beste Garantie gegen Nachahmungen, denn um eine Nickelgeldfalschmünzerei nutzbringend zu machen, würden ganz bedeutende Capitalanlagen nothwendig sein, da die Darstellung der Nickelmünzen nur mit aussergewöhnlich kräftigen Maschinen möglich ist und überall, wo sie von einem Staate eingeführt wurde, ein längeres, kostenbringendes Studium der Art und Weise wie die Legirung zu verarbeiten sei erforderte.

Auf der anderen Seite bringt die grosse Härte der Legirung aus $^1/_4$ Nickel, $^3/_4$ Kupfer eine ungemein lange Dauer der Nickelmünzen mit sich und beschränkt daher die Kosten, die dem Staate aus der Umarbeitung abgenutzter Scheidemünzen erwachsen, auf ein Minimum.

Bei seit 10 bis 12 Jahren im Umlauf gewesenen belgischen Nickelmünzen stellte sich die Abnutzung wie folgt heraus:

	Mittel	Maximum
bei 5-Centimesstücken	0·7 p. C.	2·5 p. C.
„ 10- „	0·38 „	1·22 „

Die Gewichtstoleranz bei der Emission der Nickelmünzen war in Belgien für die 5-Centimesstücke auf $1^5/_{10}$ p. C., für die 10-Centimes-

stücke auf $1^{3}/_{10}$ p. C. und das Minimum der Münzgewichte durch das Gesetz vom 28. Juni 1860 auf 2 und 4 g festgesetzt; die Abnutzung durch zehnjährige Benutzung der Münzen liegt also noch innerhalb der Gewichtstoleranz, die für die Emission gestattet wurde.

Endlich wäre noch als Vorzug der Nickelmünzen zu erwähnen, wenigstens, was die aus der Legirung $^{1}/_{4}$ Nickel, $^{3}/_{4}$ Kupfer anbelangt, dass sie einer ganz geringen Oxydation ausgesetzt sind; diese beschränkt sich auf eine geringe Farbenveränderung; die anfangs silberweissen Münzen nehmen durch längeren Gebrauch, ohne Grünspanbildung zu zeigen, eine Farbe an, die zwischen der Silber- und Stahlfarbe liegt und lassen sich daher alsdann um so leichter von den Silbermünzen unterscheiden.

Galvanische Vernickelungen.

Neben der Anwendung des Nickels für Münzzwecke ist als neue praktische Verwendung desselben und welche ihm einen grossen Absatz in der Zukunft verspricht, die Vernickelung des Eisens, d. i. die Ueberkleidung des Eisens und Stahles mit einer Schicht chemisch reinen Nickels, auf galvanischem Wege hervorzuheben.

Gut auf Eisen oder Stahl aufgelagerte Schichten von reinem Nickel sind sehr haltbar, mindestens ebenso hart als das darunter liegende Eisen und sind fast gar keiner Oxydation unterworfen. Aus diesem Verhalten sieht man leicht die Tragweite der neuen Verwendung des Nickels. Zuerst bei Handfeuerwaffen behufs deren Präservirung vor Rosten angewendet, hat die galvanische Vernickelung bald allgemeinere Anwendungen gefunden, z. B. als Ueberzug von Maschinentheilen, Schlössern, Schlüsseln und überhaupt allen feineren Eisenarbeiten, Kaminverzierungen, die durch atmosphärische und andere Einflüsse wie namentlich chirurgischen Instrumenten leicht dem Rosten ausgesetzt sind.

Für die Ueberziehung des Eisens und Stahles mit reinem Nickel sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden; vorzüglich haben Remington, Gaiffe, Becquerel, Adams u. A. die verschiedenartigsten Nickeldoppelsalze als: von Chlornickel mit Chlorammonium, -kalium oder -magnesium, oder von schwefelsaurem Nickel mit schwefelsaurem Ammonium, Kalium, Natrium, Magnesium oder Aluminium als Bäder für die galvanische Vernickelung vorgeschlagen und man hat sich längere Zeit gestritten, ob Salze von Alkalien oder alkalischen Erden in den Bädern der Vernickelung hinderlich seien oder nicht (s. z. B. Compt. rend. LXX, 181).

Ein Factum ist, dass, so lange die nickelhaltigen Bäder vollkommen neutral sind oder gehalten werden, jedes Nickeldoppelsalz bei der Vernickelung des Eisens gute Resultate giebt, mag das Bad soviel Alkalien

oder alkalische Erden enthalten als es immer will; das einzige wirklich praktische Nickelbad ist aber ein aus vollkommen neutralem, kein fixes Alkali oder alkalische Erde enthaltendem schwefelsauren Nickelammonium bereitetes, da sich nur dieses mit der positiven Elektrode aus reinem Nickel fortwährend selbst ersetzt ohne sauer oder alkalisch zu werden, während alkalihaltende Bäder Nickeloxyd auf der Anode ansetzen und selbst sauer werden, was zu fortwährender Correction der Bäder und zu unregelmässigen und schlechten Producten führt.

Folgendes Verfahren hat uns stets gleichmässig gute Resultate gegeben und die Bäder erlitten bei monatelangem Gebrauche keine Veränderungen:

Möglichst kupfer- und arsenfreies Nickel wird in Schwefelsäure gelöst und die saure Lösung in eine Lösung von Ammoniumsulfat gegossen, wobei wenn die Lösungen nicht gar zu verdünnt und hinreichend sauer waren, fast alles Nickel als reines Nickelammoniumsulfat ausfällt oder auskrystallisirt, während etwa im Nickel enthaltenes Kobalt, Eisen oder Kupfer in Lösung bleiben. — Der Krystallbrei wird mit kaltem Wasser etwas gewaschen und dann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt und das Doppelsalz krystallisiren gelassen, oder die Lösung wird sogleich der Art mit Wasser verdünnt, dass sie bei 20 bis 25° concentrirt ist.

Eine solche bei 20 bis 25° C. concentrirte Lösung dieses neutralen Ammoniumdoppelsalzes dient als Vernickelungsbad, welches sich bei einer Elektrode aus reinem Nickel stets selbst ersetzt, stets seine Neutralität behält und immer gleichmässige Producte liefert; es ist hierbei nur zu bemerken, dass die Temperatur des Bades immer nahezu die gleiche bleiben muss, sinkt die Temperatur stark, so krystallisirt Nickelsalz auf die zu vernickelnden Gegenstände aus, die Krystalle werden zu Nickel reducirt und in Folge dessen wird der Nickelüberzug nicht gleichmässig fest anhaftend, sondern schiefert sich ab.

Die Batterie braucht nicht sehr stark zu sein, dagegen ist es vortheilhaft um schnell zu arbeiten, dass die positiven Elektroden aus reinem Nickel eine möglichst grosse Oberfläche haben. Die Darstellung dieser Elektroden aus reinem Nickel bietet, der Schwerschmelzbarkeit des Nickels wegen, einige Schwierigkeiten.

Ein deutscher Fabrikant kohlt das Nickel stark, um es leichter schmelz- und giessbar zu machen; die sehr hübschen aus starkgekohltem Nickel dargestellten Platten geben als Elektroden benutzt sehr schöne Producte, nutzen sich aber beim Gebrauch ungemein schnell ab. Das stark gekohlte Nickel hat ein strahlig-krystallinisches Gefüge und wird, wahrscheinlich in Folge eines ungleichmässig vertheilten Kohlenstoffgehaltes, unregelmässig angegriffen, in Folge dessen fallen schuppenartige oder krystallähnliche Theile von der Anode in ziem-

licher Menge ab, auf den Boden des Nickelbades, und sind somit direct für die Vernickelung nutzlos.

Dauerhaftere und gleich gut wirkende Elektroden erhält man, wenn man dem Nickel, um es leichter schmelzbar und giessbar zu machen, eine geringe Menge Phosphor ($^1/_2$ p. C. genügt) zusetzt. F. Stolba[1]) schlägt für die Vernickelung durch Ansieden ein Bad aus neutralem Chlorzink mit einer neutralen Nickellösung vermischt vor, in welches, nachdem es zum Kochen erhitzt worden ist, die zu vernickelnden Gegenstände zugleich mit kleinen Zinkstückchen gebracht werden. — Bei längerem Ansieden giebt dieses Verfahren ziemlich haltbare Nickelüberzüge.

Kobalt.

Rinman'sches Grün.

Betreffs des Kobalts ist der Verwendung des Chlorroseokobaltiaks ($Co_2Cl_3 + 5NH_3$) für die Darstellung des Rinman'schen Grüns zu gedenken.

Chlorroseokobaltiak wird, je nach der Farbenintensität, die gewünscht wird, mit Zinkweiss in wechselnden Mengen vermischt und das Gemisch bei schwacher Rothgluth erhitzt so lange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Man erzielt auf diese Weise ein lockeres, besser deckendes Product und bei gleichem Kobaltgehalte von etwa der doppelten Farbenintensität als durch die Darstellung dieses Grüns nach den älteren Methoden.

Fleitmann[2]) in Iserlohn benutzt das Kobaltoxyd zu einer sehr bequemen Methode Sauerstoff aus Chlorkalk darzustellen, indem er eine ganz geringe Menge Kobaltoxyd mit Chlorkalklösung bis 70° C. erwärmt, wobei das Kobaltoxyd als Vermittler allen im Chlorkalk enthaltenen Sauerstoff austreibt. Vergleiche den Aufsatz von Dr. Oppenheim S. 6 dieses Berichtes.

Die Auszeichnungen für Nickel- und Kobalterze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen der Metalle aus denselben sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

[1]) Stolba, Dingl. pol. J. CCI, 145. [2]) Fleitmann, Dingl. pol. J. CLXXVII, 157.

Kupfer.

Von Prof. **Bruno Kerl**
in Berlin.

In den verflossenen zehn Jahren ist kaum ein anderes Metall von den Preisschwankungen des Metallmarktes so stark ergriffen worden, als das Kupfer. Besonders in der letzten Hälfte des vorigen Jahrzehnds waren die Preise auf eine bedenkliche Tiefe gesunken, hauptsächlich in Folge des ins Stocken gerathenen Absatzes des englischen Kupfers nach Indien und der Zuführung grosser Mengen Kupfers und kupferhaltiger Leche aus Chile, während sonst die Erze von dort bei bedeutenden Transportkosten nach Swansea zum Verschmelzen kamen. Auch hatten sich in der zweiten Hälfte 1868 ungewöhnliche Mengen alten Kupfers, wie dieses immer von Zeit zu Zeit eintritt, für den Handel aufgehäuft und der Krieg 1866 trug wesentlich zur Flauheit der Preise bei. Nach theilweiser Wegräumung dieser Einflüsse hat sich in den letzteren Jahren die Situation wieder gebessert, namentlich ist durch die Anwendung von Patronenhülsen aus Messing- oder Kupferblech, eine Folge der neuerdings vorgenommenen Umwandlung älterer Gewehre für die Armeen, ein Bedarf an Kupfer hervorgegangen, der den in allen anderen Zweigen der Kupfermanufactur mehr als doppelt überwiegt. Das London Mining Journal schätzt den Verbrauch an Kupfer zu Patronen auf 7500 Tonnen im Jahre 1871 und wird sich ein solcher Verbrauch mehr oder weniger constant erhalten. Unter solchen Umständen ist der Speculationsgeist besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika rege geworden und hat dort die Kupferproduction grössere Dimensionen angenommen, als zeither.

Vorkommen des Kupfers. Was das Vorkommen des Kupfers im Steinreiche betrifft, so sind grossartige Funde von gediegenem Kupfer am Lake Superior zu verzeichnen, unter Anderem eines Blockes von 1000 Tonnen Gewicht. Abel [1]) fand in dem Kupfer nur 0·56 p. C.

[1]) Abel, Dingl. pol. J. CLXX, 452.

Silber, sonst kein anderes Metall, und aus diesem Grade der Reinheit erklärt sich die besondere Anwendbarkeit dieses Kupfers zu Draht für Telegraphenleitungen. Chilenisches gediegenes Kupfer enthielt nach Abel nur Spuren von Silber und Wismuth, kein Antimon, Arsen, Gold, Zinn oder Blei; solches vom Ural 0·034 p.C. Silber, 0·011 p.C. Wismuth, 1·28 p.C. Arsen und eine Spur Blei. Field [1]) fand in einer grossen Anzahl geschwefelter Kupfererze, nicht in schwefelfreien Erzen, Wismuth und nimmt an, dass das Schwefelwismuth das Schwefelkupfer in ähnlicher Weise regelmässig begleite, wie Schwefelsilber den Bleiglanz. Während Arsen für einen Hauptfeind des Kupfers gilt, welcher dasselbe schon in geringen Mengen weniger fest macht, so verschmilzt man auf der Insel Luzon (Manila) nach Simon [2]) Enargit, $(Cu_2)_3As_2S_8$, und Tennantit, $Cu_8(SbAs)_2O_7$, auf ein sehr zähes Kupfer, was dadurch ermöglicht wird, dass man das Arsen, bevor dasselbe ins Schwarzkupfer gelangt, beim Erz- und Steinschmelzen theils als Schwefelarsen wegraucht, theils bei der Steinröstung als arsenige Säure verflüchtigt.

Auf die allgemeine Verbreitung des Kupfers im Thierreiche hat Ulex [3]) aufmerksam gemacht. Derselbe fand in 1 g Asche animalischer Theile 0·0001 bis 0·012 g des Metalles und ausserdem auch oft Blei. Diese Thatsache ist von Wicke [4]) nicht nur bestätigt, sondern auch von demselben sowie von Commaille die allgemeine Verbreitung des Metalles im Erdboden und in den Pflanzen nachgewiesen. Die Asche von Platanen enthielt 0·012, die von Buchenblättern bis 0·130 p.C. Kupfer. Lossen [5]) meint, dass bei den Ulex'schen Versuchen das Kupfer aus den beim Einäschern gebrauchten kupfernen oder messingenen Geräthen in die Asche gekommen sein könne.

Bestimmung des Kupfers. Zur Bestimmung des Kupfers in Erzen, Kunstproducten etc. sind theils ältere Untersuchungsmethoden vervollkommnet, theils neue Verfahren empfohlen oder in Ausführung gebracht worden. Den trockenen Proben ist wenig Berücksichtigung zu Theil geworden, nur hat Mahony [6]) den Kupferverlust durch Verflüchtigung bei der cornischen Kupferprobe ermittelt, nämlich beim Regulusschmelzen zu 1·06, beim Rösten des Regulus zu 1·20 und beim Garmachen des Schwarzkupfers zu 0·85 p.C.

In Betreff der nassen Proben fand bei der Pelouze'schen Schwefelnatriumprobe Kirpitschoff [7]) den Fehler bei 60°C. nicht grösser, als 0·6 p.C.; bei einem Zinkgehalt braucht man mehr Schwefelnatrium, als bei reinem Kupfer, welches Mehr constant 2 p.C. der

---

[1]) Field, Dingl., pol. J. CLXIII, 356. [2]) Simon, Wagn. Jahresber. 1865, 141. [3]) Ulex, Erdm. J. f. prakt. Chem. 94, 376. [4]) Wicke, Wagn. Jahresber. 1866, 73. Kopp u. Will's etc. Jahresber. 1863, 270. [5]) Lossen, Kopp u. Will's Jahresber. 1865, 671. [6]) Mahony, Chem. News 1872, 26, 243. [7]) Kirpitschoff, Ber. chem. Ges. 1870.

Kupfermenge beträgt. Zink wird erst zuletzt gefällt und der Niederschlag enthält nichts davon, so lange die Flüssigkeit noch bläulich ist. Eine höhere Schwefelungsstufe im Schwefelnatrium beeinträchtigt das Proberesultat. Die Cyankaliumprobe von Parkes giebt nach Flajolot [1]) beim Operiren mit einer Lösung, deren Volum 200 cbcm nicht überschreitet, Fehler von nicht über 2 mllg; bei Anwesenheit von Zink, Nickel und Kobalt wird aus siedender schwefelsaurer Lösung das Kupfer durch unterschwefligsaures Natrium ausgefällt, das Schwefelkupfer, welches geringe Mengen Arsen und Antimon enthalten darf, ohne das Proberesultat zu beeinträchtigen, in Königswasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und bei 40° C. die Titration mit Cyankaliumlösung in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Schwarz [2]) fand in Uebereinstimmung mit Liebig, Fresenius [3]), v. Wolfskron [4]) und Anderen, dass grössere oder geringere Verdünnung, die Temperatur, die Gegenwart von mehr oder weniger Ammoniak und die Gegenwart von Ammoniaksalzen auf die Titrirung mit Cyankaliumlösung influiren, weshalb für ganz genaue Bestimmungen diese Methode sich nur dann eignet, wenn man die Verhältnisse in Beziehung auf Temperatur, Gegenwart von Ammoniak und Ammoniaksalzen, Verdünnungsgrad etc. bei der Titrirung der Cyankaliumlösung und ihrer Verwendung zur Kupferbestimmung nahezu gleich macht, d. h. der Normalkupferlösung so viel Salz- und Salpetersäure, so viel Ammoniak und kohlensaures Ammoniak zusetzt, als später in der zu untersuchenden ammoniakalischen Kupferlösung enthalten ist. Nach Kirpitschoff (l. c.) ist die Genauigkeit in erwärmter Lösung grösser, wird es aber auch in der Kälte, wenn man Schwefelnatrium als Indicator anwendet, da das Verschwinden der blauen Färbung und das Auftreten der röthlichen schwer und nicht stets sicher zu erkennen ist; (Fleck [5]) hat bereits empfohlen, das Titriren bei 60° C vorzunehmen und Ferrocyankalium zur Erkennung des Reactionsendes anzuwenden.) Bei Gegenwart von Zink nimmt die Genauigkeit der Kupferbestimmung ab und es entspricht durchschnittlich 1 g Zink 0,24 g Kupfer. Kerl [6]) und Steinbeck [7]) haben diese Probe für die Mansfelder Kupferschiefer mit der Modification empfohlen, dass das Kupfer aus seiner Lösung zuvor durch Eisen oder Zinkplatin sammt Unreinigkeiten ausgefällt, dann in Säure gelöst und nach Zusatz genau normirter Mengen von Ammoniak mittelst Cyankaliumlösung titrirt wird. Der von Field nachgewiesene schädliche Einfluss des Zinkes lässt sich nach Ivon [8]) dadurch beseitigen, dass man erst Kupfer und Zink zusammen titrirt, dann in einer zweiten Probemenge nach Zusatz von Schwefelsäure unter

---

[1]) Flajolot, Ann. d. mines [6], II, 1862, 313. [2]) Schwarz, Dingl. pol. J., CXC, 295. [3]) Fresenius, quantit. Analyse, 5. Aufl., 282. [4]) v. Wolfskron, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1865, Nr. 20. [5]) Fleck, Polyt. Centralbl. 1859, 1313. [6]) Kerl, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 401; 1869, 11. [7]) Steinbeck, Ibid. 99. [8]) Ivon, Dingl. pol. J. CCIV, 378.

Kochen das Kupfer durch unterschwefligsaures Natrium ausfällt, das Schwefelkupfer in Salpetersäure löst, die Lösung ammoniakalisch macht, mit Cyankalium titrirt und das Zink aus der Differenz findet. Balling [1]) hat Tabellen entworfen, welche den Gehalt an metallischem Kupfer und Halbschwefelkupfer für die verschiedenen Mengen gebrauchter Normalcyankaliumlösung nachweisen.

Die zur Verbesserung der schwedischen Probe (Fällen des Kupfers durch Eisen oder Zink) gemachten Vorschläge beziehen sich:

a) Auf möglichst vollständige Lösung des Kupfers in Schwefelverbindungen, welche nach Bolley [2]) dadurch erzielt wird, dass man die Substanz in einer 10 cm weiten Porcellanschale mit aufgelegtem Uhrglase mit Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure erwärmt, einige Zeit zum Sieden erhitzt, zur Trockne dampft, die Schale stark bis zum Verbrennen des freien Schwefels erhitzt, die Masse mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchtet, abermals zur Trockne dampft, durch stärkeres Erhitzen wieder Schwefel verbrennt und nöthigenfalls diese Procedur zum dritten Male wiederholt. Auch kann man die Probe mit Salzsäure unter jeweiligem Zusatz von chlorsaurem Kali oder einigen Tropfen Salpetersäure erhitzen, dann mit Schwefelsäure bis zum Erscheinen weisser Dämpfe kochen. Wurtz [3]) schliesst das Kupfererz durch Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kalium auf.

b) Auf Beseitigung eines Antimon- und Arsengehaltes [4]), welcher beim Behandeln der Probesubstanz mit Königswasser antimon- und arsensaure Salze giebt. Diese werden beim Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure zerlegt; es scheiden sich Arsensäure und Antimonsäurehydrat ab, welches letztere zum grossen Theil als solches oder als basisch schwefelsaures Antimon ungelöst bleibt, während die Arsensäure in die Kupferlösung geht und durch Eisen oder Zink aus derselben neben Kupfer alles Arsen und eine geringe Menge Antimon niedergeschlagen werden. Zur Entfernung eines Arsengehaltes wird die Probe sorgfältig für sich, dann unter Zusatz von Kohle, auch wohl von etwas Schwefelkies bei nicht zu hoher Temperatur geröstet. Geringe Mengen von Antimon bleiben unberücksichtigt; grössere werden dadurch beseitigt, dass man die Substanz, nach dem Eindampfen zur Trockne mit Schwefelsäure, mit Aetzkali im Silbertiegel schmilzt, das gebildete antimonsaure Kalium mit Wasser auslaugt, dann den Rückstand in Salzsäure oder Schwefelsäure löst und das Kupfer durch Eisen oder Zink ausfällt.

---

[1]) Balling, Berg- u. Hüttn. Jahrb. der Bergakademien zu Pribram, Leoben etc. XX, Prag 1872. [2]) Bolley, Handb. d. techn. chem. Untersuchungen 1874, 331. [3]) Wurtz, Zeitschr. f. Chem. von Beilstein etc. 1867, 10, 718. [4]) v. Kripp, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1868, 48.

c) Auf Ausfällung des Kupfers. Mohr[1]), Fresenius[2]) und v. Kripp (c. l.) ziehen als Fällungsmittel dem Eisen Zink vor und erhält die Probe dann bei entsprechender Abänderung der Manipulationen analytische Genauigkeit, insofern das Zink bleifrei und Nickel abwesend ist, welches vom Zink auch gefällt wird. Eisen wendet man entweder in Gestalt von einige Centimeter langen Stücken dicken Eisendrahtes an, mit welchem die Lösung bis zum vollständigen Ausfällen des Kupfers in einem geradwandigen Kolben erwärmt wird[3]) oder man senkt in ein die Kupferlösung enthaltendes Becherglas einen in gewelltem Kreise gebogenen Draht an einem aufrecht stehenden Drahtstiel, erwärmt die Flüssigkeit, spült nach dem Ausfällen des Kupfers durch Auf- und Niederführen des Drahtes letzteres davon ab, decantirt, bringt die decantirte Flüssigkeit auf ein Filter, trocknet und verbrennt dasselbe, glüht den Rückstand und rechnet den aus dem erfolgenden Kupferoxyd sich ergebenden Kupfergehalt demjenigen zu, welcher durch Auswaschen des Fällkupfers mit Wasser und starkem Alkohol und Trocknen im Wasserbade erhalten wird (californisches Verfahren). Die vollständige Ausscheidung des Kupfers aus der Lösung lässt sich ausser durch Einsenken eines blanken dünnen Eisendrahtes durch Schwefelwasserstoffwasser erkennen.

Man kann zur Beschleunigung der Probe die Lösung in eine mit Eisenstäbchen versehene Porcellanschale abfiltriren, auch nach der Abscheidung des Kupfers aus der rückständigen Lösung etwa vorhandenes Nickel durch Zink fällen, während Kobalt in Lösung bleibt.

Classen[4]) hat statt Zinkes als Fällungsmittel das reinere Cadmium empfohlen, Wurtz (l. c.) unterphosphorigsaures Magnesium, welches in mit freier Schwefelsäure versehener Kupfersulfatlösung Kupferwasserstoff giebt, der sich in Siedehitze in Kupfer und Wasserstoff zerlegt.

d) Auf die Art der Kupferbestimmung. Man bestimmt das Kupfer entweder auf die vorher angegebene Weise im metallischen Zustande, wo dann zwei Wägungen nach jedesmal vorherigem Trocknen des Metalles übereinstimmen müssen; oder das Fällkupfer wird geglüht und aus dem erfolgenden Kupferoxyd das Kupfer berechnet. War Eisen zur Fällung angewandt, so kommt je nach der Sorgfalt beim Auswaschen ein mehr oder weniger grosser Gehalt von basisch schwefelsaurem Eisen ins Fällkupfer, dessen Gehalt dadurch in Rücksicht gezogen werden kann, dass man das geglühte und gewogene Kupferoxyd in Salpetersäure löst, Ammoniak zur Lösung fügt, das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat auf ein kleines Filter von aschenarmem Papier bringt,

---

[1]) Kerl's metallurgische Probirkunst 1866, 200. [2]) Classen, Erdm. J. f. prakt. Chem. 96, 259. [3]) Mohr, Dingl. pol. J. CLXIV, 443. [4]) Fresenius, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1864, III, 334.

dieses nebst Inhalt trocknet, resp. verbrennt und glüht und das erfolgende Eisenoxyd von dem Kupferoxyd abzieht.

Die galvanische Kupferprobe, bereits früher von M'Candless [1]), Luckow [2]), Ulgreen [3]), Lecocq de Boisbaudran [4]) u. A. empfohlen, ist neuerdings für die Untersuchung von Mansfelder Kupferschiefer durch Luckow [5]) und Steinbeck [6]) weiter ausgebildet und mit bestem Erfolge auch für kupferreichere Substanzen angewandt. Dieselbe gestattet die Abscheidung des Kupfers in cohärenter, also weniger oxydabler Form aus salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan, sowie die Bestimmung eines Nickel- und Kobaltgehaltes. Mit dem Kupfer werden am negativen Pole Quecksilber, Silber und Wismuth, aber Arsen und Antimon erst längere Zeit nach dem Ausfällen des Kupfers abgeschieden; am positiven Pol werden als Superoxyde ausgefällt vollständig Blei und Mangan, nur zum Theil Silber. Auf der Anwendung der Elektricität beruht auch das von Renault [7]) und Herpin vorgeschlagene Verfahren zur Ermittelung des Kupfers in Legirungen. Clamond's Thermosäule [8]) hat Vorzüge vor galvanischen Elementen.

Die colorimetrische Probe von Heine ist von Aubel [9]) für Schlacken unter Anwendung von 12 Normalflüssigkeiten ausgeführt worden; der Fehler betrug bei einiger Uebung höchstens 0·0015. Die Grösse des Kupferrückhaltes in dem durch Ammoniak in der Probeflüssigkeit hervorgebrachten Eisenoxydhydratniederschlag ist besonders bei armen Substanzen von Einfluss auf das Proberesultat, wie Versuche mit Kupferschiefern im Mansfeldschen ergeben haben [10]). Zu Swansea prüft man Kupferschlacken, welche einen nur in gewissen Grenzen schwankenden Eisengehalt besitzen, in der Weise, dass bei Anfertigung der Normalflüssigkeiten zu dem angewandten galvanischen Kupfer so viel Eisen zugesetzt wird, als die entsprechende Schlacke davon enthält. Es gleicht sich dann der Kupferrückhalt im Eisenoxydhydratniederschlag bei der Normal- und Probeflüssigkeit aus. Um rein blaue Farbentöne zu erhalten, müssen nach Wagmeister [11]) reine Reagentien angewandt werden. Eggertz [12]) ermittelt einen geringen Kupfergehalt in Eisenerzen, in Roheisen und Stahl nach dieser Methode.

Von neueren Kupferbestimmungsmethoden sind zu erwähnen

---

1) M'Candless, Fresenius' Ztschr., 1864, III, 334. 2) Luckow, Dingl. pol. J. CLXXVII, 235, 296. 3) Ulgreen, J. f. pr. Ch., CII, 477. 4) Lecocq de Boisbaudran, Fresenius' Ztschr. VII, 253. 5) Luckow, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 181. 6) Steinbeck, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate XVII, Lief. 3; XX, Lief. 1. 7) Renault, Ibid. 8) Clamond, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1875, 155; Dingl. pol. J. CCXV, 427. 9) Aubel, Dingl. pol. J. CLVIII, 137. 10) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 302. 11) Wagmeister, Oesterr. Ztschr. für Berg- u. Hüttenw. 1865, 270. 12) Eggertz, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 218.

die volumetrische Probe Galletti's[1]) mit Ferrocyankalium; von Schwarz[2]) mittelst xanthogensauren Kaliums; von Tamm[3]) mittelst Schwefelcyankaliums; von Rümpler[4]) mittelst Jodkaliums und Kupferoxyds und Titriren des neben Kupferjodür ausgeschiedenen freien Jodes durch unterschwefligsaures Natrium, ein bereits früher von de Haen und Schwarz angegebenes Verfahren; nach Weil[5]) durch Versetzen einer grüngefärbten Kupferchloridlösung mit titrirter Zinnchlorürlösung bis zum Farbloswerden; bei einem Eisen- und Nickelgehalt wird das Kupfer durch Zinkplatin metallisch ausgefällt, aufgelöst und mittelst Zinnchlorürs titrirt. Balling[6]) erhielt mit dieser Probe gute Resultate und hat Tabellen aufgestellt, aus welchen man nach den verbrauchten Zinnchlorürmengen den Gehalt an Kupfer und Halbschwefelkupfer ersehen kann.

Kupfergewinnung. In der Kupfergewinnung[7]) sind seit der letzten Ausstellung in London 1862 wichtige Fortschritte gemacht worden, und zwar beim trockenen Process sowohl, als auch beim nassen.

Trockene Processe. a) Fortschritte hinsichtlich der Röstung von Erzen und Lechen. Man ist bestrebt gewesen, die beim Rösten sich entwickelnde schweflige Säure mittelst vervollkommneter Röstapparate, die häufig noch eine Ersparung an Brennmaterial und Zeit, sowie eine vollständigere und gleichmässigere Abröstung zulassen, für die Schwefelsäurefabrikation nutzbar und somit für die den Röststätten benachbarte Vegetation unschädlich zu machen (Ober- und Unterharz, Mansfeld, Freiberg, Viviansche Hütten zu Swansea u. s. w.). Für Erze in Stückform haben bei grösserem Schwefelgehalt nach oben sich erweiternde, niedrige Schachtöfen (Kilns), bei schwefelärmeren Substanzen höhere geradwandige oder nach oben zusammengezogene Schachtöfen (Kiesbrenner) immer mehr Eingang gefunden. Für Erze u. s. w. in Schliegform, welche auch durch Einbinden in Klebmittel, als Thon, Kalk, Vitriolmutterlaugen u. s. w., in Stückform (Stöckelbildung) gebracht werden können, ist das Princip der Staubstromröstung[8]) besonders in den verbesserten Röstöfen von Gerstenhöfer[9]), Stetefeldt[10]), Hasenclever-Helbig[11]) weiter ausgebildet. (Vergleiche auch den Aufsatz

---

1) Galetti, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1869, 362. 2) Schwarz, ebend., 1869, 19, 302. 3) Tamm, Chem. News, 1871, 24, 91. 4) Rümpler, Journ. f. prakt. Chem. CV, 193. 5) Weil, Dingl. pol. J. CXCVI, 464. Fresenius' Ztschr. 1870, 9. Jahrg., 303. 6) Balling, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1871, Nr. 17. Berg- u. Hüttenm. Jahrb. der Bergakademien zu Pribram, Leoben u. s. w. XX. Prag 1872. 7) Kerl, Grundr. d. Metallhüttenkunde. Leipzig 1873. 105. 8) Wagn. Jahresber. 1868, 114. 9) Gerstenhöfer, in Bode: Die Schwefelsäurefabrikation, Berlin 1872, 44. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 315. 10) Stetefeldt, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 14, 185, 347; 1870, 10, 155. 181, 184, 426, 447, 448; 1871, 42, 183; 1872, 25. 11) Hasenclever-Helbig. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 182; 1873, 16.

von Robert Hasenclever über Schwefelsäurefabrikation, S. 167 dieses Berichts.) Perret[1]) röstet in seinem Ofen gleichzeitig Erze in Stück- und Schliegform ab und zwar Schwefelkiese bis auf 1 bis 2 Tausendstel Schwefel, so dass sich die Rückstände auf ein für die Walzeisenfabrikation geeignetes Roheisen verschmelzen lassen. Spence[2]) benutzt die aus einem Schmelzflammofen abziehende Ueberhitze zum Rösten der Erze. Wo die schweflige Säure wegen Vermischung mit Feuergasen, wegen zu geringer Menge etc. zur Schwefelsäuredarstellung nicht nutzbar ist, hat man dieselbe für die Umgebung durch Einleiten in Cokethürme, die mit Sodalösung gespeist werden, oder in Kalkthürme unschädlich gemacht (St. Blasien im Schwarzwald[3]).

b) Fortschritte hinsichtlich der Schmelzung. Durch Erweiterung der Schachtöfen im Schmelzraum bei entsprechender Querschnittsgestalt und Vermehrung der Formenzahl, sowie durch Erweiterung der Oefen nach oben, so dass hier der Querschnitt grösser als im Formniveau, ist man zu grösserer Production, besserem Ausbringen und regelmässigerem Schmelzgang und zu Brennmaterialersparung gelangt (oblonger Ofen von Raschette[4]), Pilz'scher Rundofen[5]). Zur Beschleunigung des Processes, hauptsächlich zur rascheren Ueberführung der Erze und Leche in Schwarzkupfer haben gedient: ein Einleiten von Gebläseluft in das geschmolzene Erz (Tessié du Motay[6]); das Einblasen von comprimirter Luft in den geschmolzenen Stein durch die Rührkrücke (Rittinger[7]) oder im Bessemerofen (Kupelwieser[8]) und v. Jossa[9]); ein Schmelzen der Kupfersteine mit Salpeter (Wagner[10]), sowie schärferes Abrösten und Schmelzen der Kupfersteine im Flammofen auf Schwarz- und Raffinadkupfer.

c) Fortschritte hinsichtlich der Reinigung (Gaarmachen, Raffination) des Schwarzkupfers behufs deren Beschleunigung oder zur vollständigeren Entfernung schädlicher Substanzen. Hierzu ist besonders Wasserdampf in Anwendung gebracht, indem man entweder das einschmelzende Schwarzkupfer mit Wasser bespritzt und dann Gebläseluft einwirken lässt (Leclerc[11]), oder umgekehrt (Guillemin[12]), oder das Metall in einer aus Leuchtgas und Sauerstoff erzeugten Flamme einschmilzt, wobei sich Wasserdampf bildet (Tessié du Motay[13]), oder

---

1) Perret, in Bode, l. c. 111. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1873, 407. 2) Spence, Wagn. Jahresber. 1862, 203; 1865, 150. 3) Wagn. Jahresber. 1871, 119. 4) Raschette, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 389; 1866, 202; 1867, 274; 1868, 101, 178; 1870, 364; 1871, 412. 5) Pilz, Ebend. 1871, 284, 306. 6) Tessié du Motay, Wagn. Jahresber. 1871, 143. 7) Rittinger, Ebend. 1871, 155. 8) Kupelwieser, Ebend. 1869, 136. 9) v. Jossa, Ebend. 1871, 154. 10) Wagner, Ebend. 1869, 136; 1870, 116. 11) Leclerc, Dingl. pol. J. CXC, 74. 12) Guillemin, Dingl. pol. J. CXCVIII, 92. 13) Tessié du Motay, Dingl. pol. J. CLXXXXVII, 457.

beim Raffiniren ins flüssige Metall Wasserdampf durch Thondüsen einleitet (Unterharzer Versuche [1]).

Die Manipulationen beim Raffiniren und die chemischen Vorgänge in den einzelnen Perioden sind in einer Reihe Abhandlungen, unter Anderen von Stetefeldt [2]), v. Groddeck [3]), Leuschner [4]), Gerhardt [5]) und Hampe [6]) näher erörtert. Die Eigenschaft des Kupfers, beim Abkühlen unter Gasentwickelung in den Formen zu steigen und blasig zu werden, erklären Matthiessen und Russel [7]) dadurch, dass das im hammergaaren Kupfer nach den Untersuchungen von Dick [8]) stets vorhandene Kupferoxydul durch Holzkohlenstaub sich reducirt, welcher mechanisch durch die von der sich abkühlenden Oberfläche ausgehenden Ströme mit niedergerissen wird. Das so gebildete und durch die ganze Masse verbreitete Kohlenoxydgas entweicht, so lange die Oberfläche noch flüssig ist, erzeugt aber blasige Structur, sobald dasselbe durch die bereits erstarrte Oberfläche am Entweichen verhindert wird. Es entstehen poröse Güsse, sobald man das Kupfer in Graphittiegeln einschmilzt; nicht aber, wenn letztere innen mit einem Thonüberzug versehen sind. Nach Caron [9]) absorbirt schmelzendes Kupfer Wasserstoff und Kohlenoxydgas, welche unter der Abkühlung entweichen. Unzweifelhaft wird das Steigen nach Böttger und Stetefeldt [10]) auch durch eine Entwickelung von schwefliger Säure hervorgebracht, indem entweder während des Erkaltens des Kupfers das in letzterem stets vorhandene Kupferoxydul auf anwesendes Halbschwefelkupfer reagirt oder in Folge einer bereits stattgefundenen Reaction der Art gebildete schweflige Säure bei ihrer Entstehung vom flüssigen Kupfer absorbirt und dann beim Erstarren desselben entlassen wird.

Da oft schon geringe Mengen fremder Substanzen das Kupfer minder geschmeidig machen, so hat man besondere analytische Methoden ausgebildet, um kleine Mengen solcher Stoffe noch mit Bestimmtheit nachzuweisen. Solche Methoden sind unter Anderem angegeben von Abel und Field [11]), Reischauer [12]), Fleitmann [13]) und in neuester Zeit von Hampe [14]). Violette [15]) wies im Kupfer Selen nach und Aubel [16])

---

1) Wagn. Jahresber. 1871, 145. 2) Stetefeldt, Wagn. Jahresber. 1863, 154. 3) v. Groddeck, Wagn. Jahresber. 1865, 147; 1870, 117. 4) Leuschner, Wagn. Jahresber. 1871, 155. 5) Gerhardt, Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 16. 565. 6) Hampe, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, XXI, 5. 7) Matthiessen, und Russel, Wagn. Jahresber. 1862, 96. 8) Dick, Ebend. 1856, 35; 1863, 158. 9) Caron, Wagn. Jahresber. 1867, 113. 10) Böttger und Stetefeldt, Ebend. 1863, 155; 1870, 117. 11) Abel und Field, Dingl. pol. J. CLXIII, 254; 170, 452. 12) Reischauer, Ebend. CLXXIII, 195. 13) Fleitmann Ebend. 175, 33. 14) Hampe, Zeitschr. f. d. Preuss. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen XXI, Lief. 5. 15) Violette, Dingl. pol. J. CXCVI, 4[illegible]. 16) Aubel, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 267.

behandelte das Kupfer zur Nachweisung eines Kupferoxydulgehaltes mit verdünnter Schwefelsäure und schwefelsaurem Silber; erstere zerlegt das Oxydul in in der Säure sich lösendes Oxyd und metallisches Kupfer, welches eine genau der Hälfte des vorhandenen Oxyduls entsprechende Menge Silber ausfällt. Analysen von verschiedenen Kupfersorten sind mitgetheilt von Abel und Field (l. c.); von österreichischen Kupfersorten [1]) durch Löwe, v. Lill, Eschka und Mrazek; von Mansfelder Kupfern [2]) durch Gerhardt; von chilenischem Kupfer [3]), von Unterharzer Kupfer durch Hampe [4]). Eine in Hindostan gefundene Statue des Buddha [5]) bestand aus gegossenem rohen Kupfer.

Nach Rust [6]) lässt sich das Kupfer bei Anwendung von Phosphorsalz gut schweissen; über die Corrodirbarkeit desselben im Seewasser sind Versuche von Becquerel [7]), sowie von Crace Calvert und Johnson [8]) angestellt worden; über dessen Giftigkeit mit Berücksichtigung seiner Anwendung zu Geschirren hat Chevallier [9]) eine besondere Schrift veröffentlicht. O'Neill [10]) fand, dass das Volumgewicht des Kupfers beim Auswalzen sich vermindert, indem durch die dabei entstehende Wärme eine Ausdehnung der Molecule stattfindet, welche dann in diesem Zustande verharren.

Nasse Processe. Die Kupferhüttenprocesse auf nassem Wege (hydrometallurgische Processe) haben eine grössere Bedeutung einmal dadurch erlangt, dass sie bei ärmeren und reicheren Substanzen die Gewinnbarkeit eines Gold- und Silbergehaltes begünstigen, dann die Verhüttung armer Erze zulassen, welche auf trockenem Wege eine vortheilhafte Gewinnung des Kupfers nicht mehr gestatten. Namentlich ist man durch die Ausbildung des Chlorationsprocesses dahin gelangt, kupferarme Kiesrückstände der Schwefelsäurefabriken, welche früher einen lästigen Ballast derselben bildeten, nicht nur auf Kupfer, sondern auch die davon befreiten, eisenoxydreichen Rückstände zur Erzeugung von Roheisen und Eisenschwamm, in Puddelöfen u. s. w. nutzbar zu machen. Im Jahre 1869 wurden aus solchen Kiesrückständen an 7600 Tonnen Kupfer in England producirt.

Bei der Kupfergewinnung auf nassem Wege können folgende Operationen vorkommen:

---

1) Löwe, v. Lill, Eschka und Mrazek, Wagn. Jahresber. 1864, 111; 1866, 71; 1867, 115. 2) Gerhardt, Ebend. 1870, 118. 3) Ebend. 1871, 155. 4) Hampe, Wagn. Jahresber. 1871, 153. 5) Ebend. 1865, 158. 6) Rust, Ebend. 1868, 118. 7) Becquerel, Dingl. pol. J. CLXXIN, 41. 8) Crace Calvert und Johnson, Dingl. pol. J. CLXXX, 301. 9) Chevallier, Le cuivre et les sels de cuivre sont-ils toxiques? Les ustensiles de cuivre sont-ils dangereux? Paris, Renou et Maulde, 1867. 10) O'Neil, Wagn. Jahresber., 1862, 100.

1. Die **Ueberführung des Kupfers in oxydirten, geschwefelten oder metallischen Verbindungen in den löslichen Zustand, insofern nicht natürlich vorkommende Sulfatlösungen (ungarische Cementwässer [1]) vorliegen, welche durch Verwitterung geschwefelter Kupferverbindungen entstanden sind.**

a) Oxydirte Erze werden seltener mit schwefliger Säure im Gemisch mit Wasserdampf und Luft behufs der Sulfatbildung behandelt (Stadtbergen [2]), Rheinbreitenbach [3]), Skofia [4]), als mit Salzsäure oder Schwefelsäure je nach deren Localpreisen und der Möglichkeit, den als Nebenproduct erfolgenden Eisenvitriol gut verwerthen zu können, was mit Chloreisen weit weniger der Fall ist (Schwefelsäure z. B. für Malachit [5]) und geglühte Schlacken [6]), Salzsäure zu Stadtbergen, l. c., Rochlitz [7]), Commern [8]). Auch durch Rösten oxydischer Erze mit Schwefelkies kann das Kupfer in in Wasser lösliches Sulfat umgewandelt werden (Skofia [9]). Kalkhaltige Erze veranlassen einen die Rentabilität des Processes wesentlich beeinträchtigenden Säureaufwand, weshalb empfohlen ist, solche Erze zuvor zu glühen und den gebildeten Aetzkalk durch Schlämmen mit Wasser zu entfernen (Verfahren von Wagner [10]), Porth [11]) und Bischof [12]), oder Lösungsmittel anzuwenden, welche die Gegenwart des Kalkes vertragen können, als: Ammoniak [Kupferschiefer zu Thalitter nach Langsdorf [13])] oder Eisenchlorür- und Kochsalzlösung, indem ersteres sich mit Kupferoxyd in Eisenoxyd und Kupferchlorür, in Kochsalzlauge löslich, umsetzt [Versuche von Schaffner [14]), Douglasprocess [15])], oder Eisenchloridlösung, welche lebhaft Kupferoxyd und selbst Schwefelkupfer auflöst (älteres Verfahren von Gossage [16]) und Schaffner [17]), neuerdings von Kopp [18]) und Henderson [19]) wieder empfohlen). Haeffely [20]) empfiehlt als Extractionsmittel die bei der Chlorentwickelung aus Salzsäure und Braunstein zurückbleibende Flüssigkeit.

b) Geschwefelte Erze und Producte werden für sich oder mit Zuschlag von Schwefelkies nur so stark geröstet, dass das Schwefelkupfer in Sulfat übergeht und dieses sich dann in reinem oder in angesäuertem

---

[1]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1867, Nr. 9. Berg- u. Hüttenm. Jahrb. der Bergakademien zu Leoben, Pribram etc. XVII, 205; XXI, Heft 3. [2]) Oest. Ztschr. 1871, 109. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. XVI, 305. [3]) Wagn. Jahresb. 1864, 113. [4]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 200. [5]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 145. [6]) Wagn. Jahresb. 1867, 105. [7]) Wagn. Jahresb. 1862, 111. [8]) Wagn. Jahresb. 1862, 107. [9]) Wagn. Jahresb. 1863, 153. [10]) Wagner, Wagn. Jahresb. 1867, 108; 1868, 119. [11]) Porth, Dingl. pol. J. CLXIV, 315. [12]) Bischof, Dingl. pol. J. CLXV, 315. [13]) Langsdorf, Wagn. Jahresber. 1869, 126. [14]) Schaffner, Wagn. Jahresber. 1862, 119; 1871, 139. [15]) Wagn. Jahresber. 1870, 112; 1871, 126. [16]) Gossage, Wagn. Jahresber. 1859, 88. [17]) Schaffner, Wagn. Jahresber. 1862, 122; 1871, 139. [18]) Kopp, Wagn. Jahresber. 1871, 115. [19]) Henderson, Polyt. Centr. 1866, 472. [20]) Haeffely, Dingl. pol. J. CLXV, 315.

Wasser löst [Bischofs Process[1]), Hauch's Verfahren zu Schmöllnitz[2]), Krassinsky's Verfahren[3]) des Röstens mit Schwefelkies und Wasserdampf, Auslaugen der Sulfate, Zusatz von Kochsalz, Auskrystallisirenlassen von Glaubersalz und Fällen des Kupfers aus der Mutterlauge durch Kalk; Monnier's Process[4]), Rösten geschwefelter Erze mit Soda, Auslaugen, Auskrystallisirenlassen erst von Glaubersalz aus der abgedampften Lösung, dann von Natronsalz enthaltendem Kupfervitriol aus der concentrirten Mutterlauge, Erhitzen des getrockneten Vitrioles bis zur Rothgluth, Weglaugen des Natronsalzes vom zurückbleibenden Kupferoxyd und metallischen Kupfer, Verwandlung des letzteren in Feinkupfer; Hunt's Verfahren[5]) im Wasserofen; Kernrösten zu Agordo[6]) und Auslaugen der Rinden]. — Oder durch völliges Todtrösten werden die Schwefelmetalle in Oxyde verwandelt und aus diesen das Kupfer wie aus oxydirten Erzen und Producten (S. 886) ausgezogen [Extraction gerösteter Kupfersteine zu Braubach[7]) mittelst Salzsäure, mittelst Schwefelsäure zu Freiberg[8]), für gold- und kupferhaltige Leche aus Coloradoerzen[9]), für Rückstände von der Entsilberung Schmöllnitzer Fahlrohkupfer[10]), für gold- und silberhaltige kiesige Kupfererze Nevada's[11])]. Seltener lässt man abgeröstete Kiese verwittern und laugt das dabei entstandene Kupfersulfat aus [Riotinto[12]), Foldal[13])], dagegen wird häufig das bereits früher von Orschall, Longmaid, Becchi und Haupt, Haehner, Schaffner, Phillips und Tennant empfohlene, neuerdings aber erst in England für Kiesrückstände der Schwefelsäurefabriken im Grossen ausführbar gemachte Chlorationsverfahren für arme Erze mit nicht über 6 Proc. Kupfer und geringem Schwefelgehalt zur Anwendung gebracht, wobei das Material mit Kochsalz geröstet, dabei gebildetes Chlorkupfer seltener verflüchtigt und condensirt (Henderson's Verfahren), als mit Wasser extrahirt und der noch kupferhaltige Rückstand (Kupferchlorür und Kupferoxyd) mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt wird, welches letztere durch Condensation der beim Rösten entweichenden salzsauren Dämpfe in mit feuchtem Coke oder mit Chamottesteinen versehenen Thürmen erfolgt. Bei einem Antimon- und Arsengehalt der Erze ist die Säure sehr unrein (Verfahren für Kiesrückstände in England[14]), für quarzreiche gold-, silber-, kupfer- und bleihaltige Erze der Matraer Gesellschaft[15]), zu Ocker für die

---

1) Bischof, Dingl. pol. J. CLXV, 31. 2) Hauch, Wagn. Jahresber. 163, 153. 3) Krassinsky, Wagn. Jahresber. 1869, 136. 4) Monnier, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 403. 5) Hunt, Wagn. Jahresber. 1867, 111. 6) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 425; 1864, 104; 1865, 340. 7) Wagn. Jahresber. 1866, 70. 8) Böhm. Ztg. 1865, 451; 1872, 72. 9) Ebend. 1864, 384. 10) Ebend. 1866, 9. 11) Ebend. 1871, 65. 12) Ebend. 1862, 301; 1863, 200; 1864, 399. 13) Ebend. 1862, 129. 14) Wagn. Jahresber. 1868, 117; 1871, 134; 1872, 153. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 147, 345. 15) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 50.

in Kilns abgerösteten Rammelsberger Kupfererze, zu Fahlun in Schweden für arme kiesige Kupfererze u. s. w., für kupferhaltigen Spateisenstein [1]) durch Rösten mit Schwefelkies und Kochsalz u. s. w.). Erze mit 5 bis 6 Proc. Blei lassen sich nach diesem Verfahren bei vorsichtiger Röstung noch behandeln und aus den Chlorblei und Bleisulfat enthaltenden Rückständen wird in England auf die Weise Blei gewonnen, dass man dieselben mit Kalk und Kohle in Schachtöfen und auf jede Lage eine Schicht Chlorcalcium bringt. Es entströmt dem Auge des Ofens eine dünnflüssige Masse, welche in einem Sumpfe Blei und darüber eine dickflüssige kalkhaltige Schlacke absetzt, während das Chlorcalcium dünn wie Wasser weiter fortfliesst und wieder mit aufgegeben wird. Fehlt dasselbe in der Beschickung, so geben die porösen Massen lauter kleine Bleikügelchen, welche nicht zusammengehen und leicht wegrauchen. Die Gewinnung eines Silbergehalt aus der kupferhaltigen Lauge nach dem Claudet'schen Verfahren [2]) mittelst Jodkaliums gelingt nicht immer, namentlich nicht wenn zu viel Kochsalz in der Lauge vorhanden ist. Man gelangt in England besser zum Ziele, wenn man die silber- und kupferhaltige Lauge durch Eisen laufen lässt, die obere silberreichere Lage des gefällten Kupfers von der silberärmeren unteren abnimmt, dieselbe mit Kupferchloridlösung löst, wobei sich Kupferchlorür und Chlorsilber bilden, diese in Kochsalzlauge auflöst und aus derselben das Silber durch Kupfer fällt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Kupfersilberlösung fällt zuerst Silber neben wenig Kupfer aus [3]). Die endlichen Rückstände von den extrahirten Kiesabbränden fallen so arm an Schwefel aus, dass man sie auf Roheisen [4]) und Eisenschwamm zum Fällen des Cementkupfers [5]), sowie zum Ausfüttern des Puddelofenheerdes verwenden kann.

Kopp [6]) hat vorgeschlagen, die Kiesabbrände einige Zeit der Luft und Feuchtigkeit auszusetzen, mit einer Lösung von Kochsalz zu besprengen, dann dieselben mit einem Gemisch von Kochsalzlösung und Salzsäure zu extrahiren.

Zu Stephanshütte [7]) in Ungarn wird mit Lech geröstete Kupferspeise mittelst warmer concentrirter Kochsalzlauge extrahirt, aus der Lösung erst das Silber durch Kupfer, dann letzteres durch Eisen gefällt.

c) Kupferlegirungen, namentlich Schwarzkupfer, werden bei einem Gehalt an edlen Metallen in granulirtem Zustande unter Luftzutritt mit warmer verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei unter Abscheidung von Gold, Silber und wohl Bleisulfat Kupfervitriol gewonnen

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 364. [2]) Claudet, Wagn. Jahresb. 1871, 100, 137. [3]) Dingl. pol. J. CCXIV, 464. [4]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 120. [5]) Dingl. pol. J. CLXIII, 460; CCIV, 288. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 149. [6]) Kopp, Dingl. pol. J. CXCIX, 403. [7]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 82, 133.

wird, den man durch Glühen mit Kohle und Reduciren des Rückstandes in metallisches Kupfer überführen kann, falls der Vitriol nicht als solcher in den Handel kommen sollte (Verfahren am Unter- und Oberharz [1]), zu Fahlun [2]) u. a.). Bei einem Nickelgehalt des Kupfers lassen sich durch fractionirte Krystallisation der Sulfatlösung reiner Kupfervitriol und kupferhaltiger Nickelvitriol gewinnen, aus welch letzterem eine Nickelkupferlegirung darzustellen ist (Mansfeld [3]). Für grössere Productionen empfiehlt es sich, die Kupfergranalien vor dem Auflösen in Schwefelsäure in einem Flammofen zu glühen (Ungarn [4]).

2. Reinigen der Laugen. Durch vorsichtiges Versetzen der Laugen mit Kalkmilch [5]) lassen sich Eisenoxyd und arsensaures Eisen abscheiden, in Folge dessen bei minderem Aufwand an Fälleisen ein reineres Kupfer erfolgt.

3. Fällung des Kupfers. Diese kann geschehen:

a) durch Eisen in Gestalt von Schmiedeeisen und kupferfreiem oder kupferhaltigem Roheisen, letzteres aus kupferhaltigen Kiesrückständen oder eisenreichen Kupferschlacken erblasen (Kronstadt). Am wirksamsten ist Eisenschwamm (S. 888), dessen etwaiger Kupfergehalt mit zu Gute gebracht wird. Die Fällung lässt sich beschleunigen durch Wärme, grosse Oberfläche des Eisens und Bewegung der Kupferlösung am besten durch Rührwerke oder in rotirenden Fässern. Der wirkliche Eisenverbrauch ist grösser, als denselben die Theorie ergiebt, wegen oxydirender Wirkung von vorhandenem Eisenoxydsulfat [6]) aufs Eisen und wegen freier Säure [7]) in den Laugen (Schmöllnitzer Cementwasser). Als Mittel zur Verminderung des Eisenverbrauchs empfehlen sich: Fällen bei möglichstem Luftabschluss (in erwärmten bedeckten Behältern), Ausscheidung eines Theils Eisenoxydes durch Kalk, Zusatz von organischen Substanzen beim Fällen. Das Cementkupfer wird durch Sieben und Schlämmen von basischen Eisensalzen möglichst getrennt, wobei sich ein aus dem Fällroheisen herrührender Graphitgehalt nach Fleck [8]) nur schwierig entfernen lässt. Zum Weglösen von zurückgebliebenen Eisentheilchen wäscht man das Cementkupfer mit verdünnter Kupfervitriollösung oder Kupferlauge [9]).

Zur Umgehung eines Eisenverbrauchs sind nachstehende Methoden der Kupferfällung in Anwendung gebracht worden.

---

1) Wagn. Jahresber. 1864, 273. 2) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 104. 3) Wagn. Jahresber. 1864, 113. 4) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 254. 5) Oest. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1866, Nr. 6. Wagn. Jahresber. 1871, 154. 6) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 223. 7) Oester. Ztschr. 1867, 70. Wagn. Jahresber. 1863, 153. 8) Fleck, Wagn. Jahresber. 1862, 327. 9) Wagn. Jahresber. 1862, 105. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 149.

b) Galvanische Fällung nach Fitzgerald[1]) und Patera[2]) unter Anwendung des Jacobi'schen Apparates. Elkington[3]) bringt unreines Schwarzkupfer als positive Platten in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer, in welcher durch den galvanischen Strom das Kupfer der Platten in Lösung gebracht und reines Kupfer an dem negativen Pole (aus reinen Kupferplatten bestehend) niedergeschlagen wird. Auf dem Boden der Tröge sammelt sich ein aus Gold, Silber, Zinn, Antimon etc. bestehender Schlamm an.

c) Fällung des Kupfers im geschwefelten Zustande durch Schwefelwasserstoff, nach Sinding's Methode[4]) durch Zusammenbringen von Leuchtgas und Schwefeldämpfen erzeugt und in eine Kammer geleitet, von deren durchlöcherter Decke die Kupferlösung herabtröpfelt; oder aus Schwefelbarium mittelst Salzsäure entwickelt, um aus der Chlorbariumlösung durch Zusatz von Schwefelsäure Permanentweiss als Nebenproduct zu gewinnen und die frei gewordene Salzsäure wieder nutzbar zu machen (Wagner's Verfahren[5]); oder aus Schwefelnatrium und Kohlensäure entbunden und das Gas unter den Losboden eines mit der Kupferflüssigkeit versehenen, bedeckten Gefässes geleitet, wobei Soda als Nebenproduct erfolgt (England[6]). Haeffely (l. c.) verwendet zum Fällen basisches Schwefelcalcium, welches beim Auslaugen der rohen Soda zurückbleibt. Das nach einer dieser Methoden erfolgende Schwefelkupfer wird nach dem Abpressen in Filterpressen entweder auf Lech verschmolzen oder nach vorheriger Röstung auf Schwarzkupfer oder Kupfervitriol verarbeitet.

d) Fällung des Kupfers durch Kalk. Das mittelst Kalkmilch aus der Kupferlösung nebst Eisen niedergeschlagene Kupferoxydhydrat oder Oxychlorid wird auf Schwarzkupfer verschmolzen (ältere Methode von Becchi und Haupt, Verfahren zu Braubach[7]) und von Krassinsky, l. c.). Daraus dargestelltes Kupfer kann in Folge eines Chlorrückhaltes nach Künzel beim Walzen rissig werden.

Kupferlegirungen. Matthiessen[8]) stellt den Begriff einer Legirung als „eine starr gewordene Lösung eines Metalles in einem anderen Metalle" fest. Die Metalle lassen sich in zwei Classen theilen, je nachdem sie als Bestandtheile der Legirungen in diesen gewisse physikalische Eigenschaften beibehalten (Blei, Zink, Zinn, Cadmium) oder nicht (die übrigen Metalle). Die specifische Wärme der Kupferzinnlegirungen ist das Mittel aus dem Werth der specifischen Wärme

---

1) Fitzgerald, Dingl. pol. J. CLXIV, 185. 2) Patera, Wagn. Jahresber. 1867, 102; 1868, 117. 3) Elkington, Wagn. Jahresber. 1867, 105; 1872, 187. 4) Sinding, Dingl. pol. J. CLXIV, 289. 5) Wagner, Dingl. pol. J. CXCIII, 388. 6) Wagn. Jahresber. 1871, 138; 1872, 183. 7) Wagn. Jahresber. 1866, 70. 8) Matthiessen, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 241.

der beiden Bestandtheile. Kupferzinklegirungen haben sämmtlich dieselbe Krystallform. Das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers wird rasch durch Zusatz eines Metalles der ersten Classe verringert; die Leitungsfähigkeit für Elektricität ist stets geringer, als das berechnete Mittel. Während eine Kupferdrahtspirale bei 500 g Belastung gerade gezogen wurde, so hielt eine Kupferzinnlegirung diese Belastung aus, ohne die Spiralform zu verlieren.

Die Zerreissungsbelastungen waren bei verschiedenen Drähten von gleichem Durchmesser folgende: hartgezogener Kupferdraht etwa 15 Kg, Zinn 3·5 Kg, hartgezogene Kupferzinnlegirung 40 bis 45 Kg, Zinnkupferlegirung etwa 3·5 Kg. Schliesslich wird noch ein Factor mitgetheilt, welcher, wenn er mit der Zahl multiplicirt wird, die das elektrische Leitungsvermögen eines Metalles in einer Legirung ausdrückt, den elektrischen Werth eines Metalles in der Legirung angiebt. Bischof[1]) hat eine neue Methode zur Prüfung von Metallen und Legirungen auf ihre Härte darauf basirt, dass gleichmässig ausgewalzte Stücke derselben sich um so öfter hin und her biegen lassen, ehe sie brechen, je reiner sie sind. Wird die Biegungszahl des Zinks = 100 gesetzt, so ist sie z. B. für Zink mit 5 Proc. Kupfer = 80, mit 1 Proc. Kupfer = 61, mit 0·5 Proc. Kupfer = 54. — Zum Färben von Metalllegirungen erzeugt Puscher[2]) auf denselben einen Niederschlag von Schwefelmetall, auf dessen färbende Eigenschaften bereits Wagner[3]) aufmerksam gemacht hat. Man löst 50 g unterschwefligsaures Natrium in 1/2 l Wasser, giesst in dasselbe eine Lösung von 15 g Bleizucker in 250 cbcm Wasser, erhitzt die klare Lösung von unterschwefligsaurem Bleinatrium auf 85 bis 100° C. und taucht die zu färbende Legirung in dieselbe ein, wobei sich Schwefelblei darauf absetzt und prächtige Lüstrefarben erzeugt. Schwefelsaures Kupfer oder Antimonverbindungen statt essigsauren Bleies angewandt, bringen ähnliche Färbungen hervor.

Kupfer und Gold. Japanesische Legirung[4]) Shakdo, mit 1 bis 10 p. C. Gold, wird nach dem Sieden in einer aus Kupfervitriol, Alaun und Grünspan bestehenden Beize bläulich schwarz; zu Degen- und Schwerterscheiden, Schnallen, Spangen etc. Loth dafür: 3 Shakdo und 10 Zink.

Kupfer und Silber[5]). Japanesische Legirung Gin shi bu ichi mit 30 bis 50 Proc. Silber, zu Verzierungen von Hiebwaffen und Tabackspfeifen etc., mit der obigen Beize eine graue Farbe gebend. Durch Aushämmern über einander gelegter Platten von Gold, Shakdo, Silber, Kupfer und Kupfersilber entsteht das Mokume genannte Fabrikat. Loth für Gin: 10 Silber, 5 Messing, 3 Zinn; für Mokume: 10 Silber,

---

[1]) Bischof, Dingl. pol. J. CXCIX, 466. [2]) Puscher, Dingl. pol. J. CXC, 421. [3]) Wagner, Wagn. Jahresber. 1867, 287. [4]) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 289. [5]) Dingl. pol. J. CIII, 289.

$1^1/_2$ Messing. — Eine antike Legirung aus den Ruinen von Medellin in Neu Granada enthielt nach Damond[1]) 52·35 Kupfer, 35·49 Gold und 11·94 Silber. — Römische Münzen[2]): Volusianus mit 33·18 und Posthumus mit 17·38 Proc. Silber. — Legirungen von Silber, Kupfer, Cadmium und Gold sind von Abel[3]) für Juwelierarbeit empfohlen worden.

Die Analysen von einer grossen Reihe alter Silbermünzen hat v. Bibra[4]) mitgetheilt.

Kupfer und Quecksilber (Kupferamalgam). Zur Herstellung desselben werden nach Gulielmo[5]) $4^1/_2$ Thle. gepulverter Kupfervitriol, $3^1/_2$ Thle. Quecksilber und 1 Thl. Eisenpulver in einer Porzellanschale mit 12 Thln. Wasser von 60 bis 70° C. so lange zusammengerieben, bis die überstehende Flüssigkeit eine gelblich grüne Farbe angenommen hat. Von dem gebildeten Amalgam werden dann die Kupfer- und Eisentheilchen abgeschlämmt. Joule[6]) erzeugt das Amalgam durch elektrolytische Ausscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen, Löw[7]) durch Behandeln von Kupferstaub (erhalten durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Leuchtgases oder Fällen des Kupfers aus mit Salzsäure versetzter Kupfervitriollösung durch Zink) mit Quecksilber und Quickwasser (salpetersaurem Quecksilber). Das dickflüssige, breiige Kupferamalgam dient als Kitt zum hermetischen Verschluss von Porzellan- und Glasröhren, zur Reproduction von gravirten oder geätzten Stahlplatten, hauptsächlich aber als Zahnkitt. Cadmiumamalgam sowie eine amalgamirte Verbindung[8]) von 61·1 Zinn, 38·8 Silber und 0·1 Kupfer behalten im Munde ihre Weisse, während das Kupferamalgam in hohem Grade dunkelt.

Kupfer und Zink (Messing, Gelb-, Roth- und Weissguss). Ueber die technisch wichtigen Eigenschaften des Messings und seine Verwendung hat Percy[9]) ausführliche Mittheilungen gemacht. Dem Messing lässt sich ein schönes moiré[10]) ertheilen, wenn man den Gegenstand in einer concentrirten Kupfervitriollösung kocht, welche einige kleine Eisennägel enthält. — Behufs des Emaillirens[11]) muss die Legirung zuvor verkupfert werden und einen Bleiüberzug[12]) ertheilt man derselben, sowie auch dem Kupfer durch Eintauchen in eine heisse Lösung von Bleioxyd in alkalischer Lauge und Berührung des Gegenstandes mit einem Zinnstab, während sich eine fest haftende Verkupferung nach Puscher[13]) hervorbringen lässt durch Eintauchen der Gegenstände während etwa 1 Minute in eine heisse Auf-

---

1) Damond, Mon. scientif. 1867, 152. 2) Wagn. Jahresber. 1864, 124. 3) Abel, Dingl. pol. J. CLXVII, 288. 4) v. Bibra, Wagn. Jahresber. 1872, 197. 5) Gulielmo, Dingl. pol. J. CLXIX, 398. 6) Joule, Wagn. Jahresber. 1864, 141. 7) Löw, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 156. 8) Dingl. pol. J. CXCVI, 480. 9) Percy, Wagn. Jahresber. 1863, 167. 10) Wagn. Jahresber. 1862, 142. 11) Wagn. Jahresber. 1862, 142. 12) Wagn. Jahresber. 1862, 143. 13) Puscher, Dingl. pol. J. CC, 47.

lösung von 10 Thln. Kupfervitriol, 5 Thln. Salmiak und 160 Thle. Wasser, Abtropfenlassen, Erhitzen über Kohlenfeuer bis zum Hervortreten einer schön rothen Farbe, Abspülen in Wasser und Trocknen. Messingene (auch kupferne und eiserne) Gegenstände lassen sich nach Stolba[1]) auf kaltem Wege dadurch verzinnen, dass man sie abwechselnd mit einer Lösung von Zinnchlorür und mit Zinkpulver mittelst eines Läppchens reibt, dann in Wasser abreibt und mit Schlämmkreide putzt. Stecknadeln verzinnt man nach Edridge und Merret[2]) in einem erhitzten horizontal drehbaren Gefässe mittelst flüssigen Zinnes und Salmiaks, Herausnehmen der Nadeln mit einer Gabel und Absieben durch ein hin und her geschütteltes Sieb in Wasser.

Behufs Verzinkens von Messing und Kupfer erhitzt Böttger[3]) granulirtes Zink mit einer gesättigten Salmiaklösung und bringt die mit Salzsäure gebeizten Gegenstände in die Flüssigkeit, worauf sich innerhalb weniger Minuten auf denselben eine spiegelblanke Zinkschicht absetzt. — Um Messinggegenständen einen höher gelben, goldähnlichen Farbenton zu geben (das Gelbbrennen), werden dieselben nach Haug[4]) mit verdünnter Schwefelsäure vorgebeizt, dann kurze Zeit in starke Salpetersäure oder in ein Gemisch von solcher und Schwefelsäure getaucht, hierauf rasch in viel Wasser abgespült. Dabei hat sich der Kupfergehalt des Messings an der Oberfläche angereichert. Will man durch Anwendung verdünnter Salpetersäure das Auftreten der lästigen salpetrigsauren Dämpfe vermeiden, so erlangt der Gegenstand nicht den erforderlichen Glanz. Ein Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure nuancirt nach Hiller[5]) die Farbe. Wie Crace-Calvert und Johnson[6]) nachgewiesen haben, löst sich ein im Verhältniss der Atomgewichte von Kupfer und Zink zusammengesetztes Messing in Schwefelsäurehydrat gleichmässig unter Entwickelung von schwefliger Säure; bei Vermehrung des Kupfergehaltes geht das Lösen schneller. Bei Anwendung von verdünnterer Säure ergab sich das umgekehrte Resultat, es trat aber noch schweflige Säure unter den gasförmigen Producten der Reaction auf. Eine aus gleichen Theilen Kupfer und Zink bestehende Legirung wurde von Salpetersäure von 1·14 Vol. Gew. gleichmässig gelöst, bei 24 stündigem Eintauchen in Salpetersäure von 1·08 Vol. Gew. lösten sich Zink und Kupfer im Verhältniss von 5 : 1. Legirungen, welche mehr als 2 Atome Zink auf 1 Atom Kupfer enthielten, wurden durch verdünnte Salpetersäure von 1·10 Vol. Gew. rasch angegriffen, die Legirung Cu Zn aber kaum, und mehr Kupfer bewirkte sogar mehr Schutz. Concentrirte Salzsäure entzog der Legirung aus

---

[1]) Stolba, Dingl. pol. J. CXCVIII, 308. [2]) Edridge und Merret, Dingl. pol. J. CXCVI, 122. [3]) Böttger, Dingl. pol. J. CXCVI, 467. [4]) Haug, Dingl. pol. J. CLXV, 226. [5]) Hiller, Wagn. Jahresber. 1867, 126. [6]) Crace-Calvert und Johnson, Wagn. Jahresber. 1866, 75.

gleichen Mengen der Metalle nur Zink, verdünnte Säure von 1·05 Vol. Gew. löste in 1 Stunde kein Zink weg, wohl aber fast alles Zink bei Legirungen mit 4 bis 5 Atomen Zink auf 1 Atom Kupfer. — Das Schwarzfärben von Messing erfolgt nach Knaffl[1]) beim Eintauchen desselben in eine auf 50° C. erwärmte Lösung von $^1/_2$ Thl. Arsensäure, 1 Thl. Salzsäure, 20 Thln. Wasser und $^1/_4$ Thl. Schwefelsäure, Berühren des Gegenstandes mit einem Zinkstäbchen, Abwaschen und Trocknen; nach Puscher's Verfahren (S. 891) lassen sich schön braune Farbentöne erzielen. — Dem Messingblech lässt sich durch Beizen eine körnige Oberfläche (Grainirung, Grenage) geben, auf welcher eine darauf folgende Vergoldung oder Versilberung ebenfalls körnig erscheint. Das Grainiren durch Einreiben eines angefeuchteten breiartigen Gemenges von Silberpulver, Kochsalz und Weinstein lässt sich nur auf glatten Flächen anwenden, nicht aber auf ciselirten, indem man mit der Bürste den Krümmungen und Vertiefungen nicht folgen kann. Für Gegenstände jeder Art empfiehlt Stölzel[2]), dieselben 12 Stunden in eine Vorbeize aus 1 Volum concentrirter Schwefelsäure, 1 Volum gewöhnlicher Salpetersäure und 8 Volum Wasser zu legen, dann abzuspülen, in bereits zum Gelbbrennen angewandte, hierauf rasch hinter einander in frische concentrirte Salpetersäure zu tauchen und endlich behufs des Brillantirens in ein mit etwas Kochsalz versetztes Gemisch von 2 Volum concentrirter Salpeter- und $1^1/_2$ Volum concentrirter Schwefelsäure zu bringen. Nach dem Abspülen in Wasser und dem Hindurchziehen durch eine verdünnte Sodalösung werden die Gegenstände mit Sägespähnen abgetrocknet. Dieses Verfahren liefert nach Mathey[3]) jedoch nur kleine eingefressene Löcher in der ebenen Fläche, während eine schöne Grainirung kleine Reliefhöhungen über der ebenen Fläche zeigen muss. Leidliche Producte erfolgen, wenn man die Gegenstände durch Säuren corrodiren lässt, welche mit einem Zinksalze fast gesättigt sind, dann die trübe Oberfläche in einem Bade von 2 Thln. Schwefelsäure, 1 Thl. Salpetersäure und wenig Kochsalz blank beizt, in einem Trockenraume oder zwischen warmen Sägespähnen trocknet und die Gegenstände mit einem durchsichtigen glanzlosen Goldfirniss aus in Weingeist und Lavendelöl gelöstem Safran, Drachenblut etc. überzieht. Man kann aus einer Kupfersulfatlösung noch Kupfer mittelst des galvanischen Stromes auf dem Gegenstande sich niederschlagen und nachher eine Vergoldung im Bade eintreten lassen. — Das für Zapfenlager und ähnliche Maschinentheile wichtige Parson'sche weisse Messing[4]) ist eine Art Messing und verhält sich beim Bohren, Drehen etc. in ähnlicher Weise, ist aber billiger und dauerhafter.

---

[1]) Knaffl, Dingl. pol. J. CLXXXI, 331. [2]) Stölzel, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 411. [3]) Mathey, Wagn. Jahresber. 1869, 138. [4]) Parson, Dingl. pol. J. CXCVII, 92.

Ein schön krystallisirtes Messing enthielt nach Bauer[1]) 74·31 Kupfer und 25·34 Zink, entsprechend Cu_3Zn; nach Pumpelli[2]) chinesisches Messing (Sin chu) 10 Kupfer und 5 Zink in der feinsten und 10 Kupfer und 2·7 Zink in einer geringeren Sorte; Loth dafür 10 Messing, $1^1/_2$ Kupfer, 6 Zink.

Die Hauptbestandtheile des Messings, Kupfer und Zink, enthalten unter Anderem nachstehende technisch nutzbaren Legirungen, deren Eigenschaften durch geringe Beimengung anderer Metalle mehr oder weniger verändert werden:

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*	*m*	*n*	*o*
Kupfer	89,88	90,74	90,00	90,69 88,16	87,48 83,13	93,46 84,55	86,4	60,2	54,0	58,86	96,06	80,07	53,3	89,3
Zink	9,32	8,33	8,98	8,97 11,42	12,44 16,97	6,60 15,79	12,2	38,1	40,5	40,22	2,71	16,61	46,7	10,7
Zinn	—	—	—	—	—	—	1,1	—	—	—	—	—	—	—
Eisen	—	—	—	—	—	—	0,3	1,6	5,5	—	0,85	0,98	—	—
Gold	1,03	0,97	0,91	0,05 —	0,03 —	0,05 —	—	—	—	—	—	—	—	—
Wismuth	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Blei	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,90	—	1,14	—	—

a bis *g*. Talmigold. Nach Winkler[3]) sind die echten Pariser Talmigoldwaaren aus mit Goldblech belegten Kupfer-, Tomback- oder Messingplatten, die zu Blech ausgewalzt oder zu Draht ausgezogen werden, hergestellt, enthalten gegen 1 p. C. Gold als Decke und haben eine sehr lange Dauer, wie eine nach (*a*) zusammengesetzte Kette und die vordere (*b*) und hintere Hälfte (*c*) eines Ohrringes. Weit weniger dauerhaft sind die unter diesem Namen vorkommenden, auf galvanischem Wege weit schwächer vergoldeten Legirungen, z. B. Manschettenknöpfe aus den Fabriken von Glattan (*d*), Rix (*e*) und Feitel (*f*) in Wien (die obere Zahl giebt die Zusammensetzung der Deckplatte, die untere diejenige des Knopfes an). Zuweilen zeigen falsch zusammengesetzte Legirungen (*g*, Analyse von Sauerwein[4]) selbst bei der stärksten galvanischen Vergoldung nicht die Dauerhaftigkeit, welche das Talmigold besitzt.

h. Aichmetall nach Sauerwein[5]).

---

[1]) Bauer, Dingl. pol. J. CC, 287. [2]) Pumpelli, Dingl. pol. J. CLXXXIII, 289. [3]) Winkler, Wagn. Jahresber. 1871, 157. [4]) Sauerwein, Wagn. Jahresber. 1863, 170. [5]) Sauerwein, Wagn. Jahresber. 1862, 138.

i. Rosthorn's Sterrometall[1]), sowohl rothwarm als kalt schmiedbar, als Guss- und Schmiedesterro unterschieden, ersteres zu Geschützen, Lagern, Walzen, Hähnen u. s. w., letzteres zu Schrauben und Bolzen, Holländermessern u. s. w. anwendbar.

k. Goldähnliche Legirung[2]) zu Uhrschlüsseln, Uhrketten u. s. w.

l. Römische Münze[3]). Titus.

m. Bronze Peter Fischer's von der Statue des Grafen Otto VI. von Henneberg zu Roemhild nach Reichardt[4]).

n. Schlagloth zum Hartlöthen nach Volk[5]).

o. Für Conus und Flantschen, welche an Kupferröhren hart anzulöthen sind, nach Demselben.

Kupfer und Zinn (Bronze, Glockenmetall u. s. w.). Nach Crace-Calvert und Johnson[6]) werden die Legirungen $CuSn$ und Cu_2Sn durch Salpetersäure von 1·25 Vol. Gew. nur sehr wenig angegegriffen, weit rascher aber wenn der eine oder der andere Bestandtheil vorwaltet. Ueberschüssiges Kupfer enthaltende Legirungen sind gegen Einwirkung der Salzsäure geschützt, dagegen lösen sich zinkreichere rascher, als die einzelnen Bestandtheile. Alle Legirungen von Kupfer und Zinn, z. B. mit 10, 15 und 35 p. C. Kupfer, sind bis zu einem gewissen Grade gegen die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure geschützt. — Erfahrungsmässig erhalten in grösseren Städten auf öffentlichen Plätzen aufgestellte Bronzestatuen statt einer schönen grünen malachitartigen Patina ein schmutziges, dunkles, dem Gusseisen ähnliches Ansehen, wahrscheinlich durch einen aus Schwefelkupfer (welches in schön grünes basisch schwefelsaures Kupfer allmälig übergehen kann) bestehenden, durch den Schwefelgehalt von Braunkohlen und Steinkohlen und Schwefelwasserstoff enthaltende Ausdünstungen gebildet. Nach Magnus[7]) und Weber[8]) scheint die Zusammensetzung der Bronzen auf die Entstehung der Patina keinen Einfluss auszuüben; Bronzen mit gleich schöner Patina zeigten einen zwischen 77 bis 94 p. C. schwankenden Kupfergehalt, 0·8 bis 9 p. C. Zinn, einen bis 19 p. C. steigenden Zinkgehalt und variable Mengen von Eisen, Blei und Nickel. Wie Versuche in Berlin ergeben haben, lässt sich die Entstehung des dunkeln unangenehmen Ueberzuges dadurch vermindern, dass die Statuen öfters mit Oel rein abgerieben werden, dessen adhärirende dünne Schicht vielleicht dadurch wirkt, dass sie das Anhaften von Feuchtigkeit vermindert, durch die sich leicht Staub befestigt, welcher Gase und Dämpfe absorbirt und in dem häufig Vegetationen sich bilden. Wird sich gleich in einer grossen

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1862, 138; 1863, 172; 1865, 158; 1868, 125. [2]) Wagn. Jahresber. 1871, 163. [3]) Wagn. Jahresber. 1864, 123. [4]) Reichardt, Dingl. pol. J. CLXXXAIII, 138. [5]) Volk, Wagn. Jahresber. 1870. 129. [6]) Crace-Calvert und Johnson, Wagn. Jahresber. 1866, 76. [7]) Magnus, Wagn. Jahresber. 1864, 119; 1869, 139; 1871, 164. [8]) Weber. Polyt. Notizbl. 1864, 237. Dullo, Polyt. Centr. 1864, 1590.

Stadt, wo Kohle als ausschliessliches Brennmaterial dient, eine hellgrüne Bronze unter diesen Umständen nicht bilden, so wird sie doch selbst bei dunkler Farbe die übrigen Eigenschaften einer Patina, die eigenthümlich durchscheinende Beschaffenheit der Oberfläche, besitzen. Auch Elster[1]) hat diesen Gegenstand weiter verfolgt. Durch Abwaschen schwarz gewordener Statuen mit verdünnter Kalilauge hat man die darunter vorhandene grüne Patina blossgelegt, indem sich in der Lauge die organischen Substanzen lösen und vorhandenes basisch schwefelsaures Kupfer etc. hervortritt. Priwoznik[2]) unterschied in einem auf alter Bronze vorhandenen Ueberzuge drei Schichten, eine äussere indigblaue von Einfach-Schwefelkupfer, die zweite schwarzgraue von Halbschwefelkupfer; die dritte schwarze enthielt 23·2 Proc. Zinn und die zufälligen Bestandtheile der Bronze, als Arsen, Antimon und Nickel. — Riche[3]) hat Kupferzinnlegirungen auf ihre Dichtigkeit untersucht und gefunden, dass dieselbe von der zinnreichsten Legirung Sn_5Cu bis zu der Legirung $SnCu_2$ ziemlich regelmässig, von da ab aber plötzlich rasch zunimmt, um in $SnCu_3$ ihr Maximum zu erreichen. Dann nimmt die Dichtigkeit ab bis zur Legirung $SnCu_5$, steigt hierauf wieder ziemlich regelmässig, jedoch derart, dass die Dichtigkeit der kupferreichsten Legirung, $SnCu_{15}$ (Kanonenbronze mit 89 Proc. Kupfer), noch geringer bleibt, als diejenige der Legirung $SnCu_3$ mit 65 Proc. Kupfer, welche sich in allen ihren Eigenschaften, z. B. durch grosse Sprödigkeit, krystallinisch körnige Structur, bläuliche Farbe, von den übrigen Legirungen unterscheidet. Der Erstarrungsgrad der Verbindungen $SnCu_3$ und $SnCu_4$ liegt zwischen dem Schmelzpunkte des Antimons und dem Siedepunkte des Cadmiums. Alle Zinnkupferlegirungen, ausser $SnCu_3$ und $SnCu_4$, entmischen sich beim Erstarren, d. h. die zuerst erstarrenden Quantitäten haben eine andere Zusammensetzung als die im geschmolzenen Zustande verharrenden; indess ist diese Neigung, sich zu entmischen, geringer als bei Legirungen von Kupfer und Silber. Während Stahl beim Ablöschen an Dichtigkeit verliert, härter wird und beim Anlassen das Volumgewicht wächst, so verhält sich Bronze gerade umgekehrt, ihre Dichte nimmt beim Ablöschen zu, sie wird dabei weicher und beim Erwärmen vermindert sich das Volumgewicht. Durch Hämmern und Stoss verdichtet sich die Bronze beträchtlich, Stahl wird durch Stoss kaum verändert. Diese Eigenschaften der Bronze müssen bei Anfertigung musikalischer Instrumente, wie sie die Chinesen unter dem Namen Gong-Gong und Tam-tams mit circa 20 Proc. Zinn- und 80 Proc. Kupfergehalt fabriciren, beachtet werden. Das chinesische Verfahren, um das gegossene Metall dünn zu machen, besteht darin, den Guss bei hoher Temperatur rasch unter

[1]) Elster, Dingl. pol. J. CXCIX, 427. [2]) Priwotznik, Dingl. pol. J. CCIV, 483. [3]) Riche, Monit. scientific. 1869, 824.

dem Hammer zu behandeln, wobei die durch die Wirkung der Wärme herbeigeführte Ausdehnung durch die unter dem Hammer bewirkte Contraction jedes Mal wieder compensirt wird. Fehlerhafte, in Folge einer Contraction rissige Instrumente entstehen, wenn man den Guss zum Rothglühen erhitzt, ablöscht und dann unter dem Hammer kalt bearbeitet.

Nachdem bereits von Abel [1]) und Wills [2]) darauf aufmerksam gemacht worden, dass Phosphor in geringen Mengen der Bronze zugesetzt, deren Härte und Zähigkeit vermehrt, liessen sich Montefiore-Levi und Künzel [3]) ein Verfahren zur Darstellung von Phosphorbronze patentiren, welche eine warme, dem roth karatirten Golde ähnliche Farbe zeigt, im Korne des Bruches demjenigen des Stahles ähnlich ist, neben grösserer Härte gewöhnliche Bronze um 80 p. C. an Elasticität und 170 p. C. an Festigkeit übersteigen soll, beim Schmelzen dünnflüssig wird, die Formen scharf ausfüllt und homogene Güsse giebt, so dass es für Kanonen eines Gusses mit verlornem Kopfe nicht mehr bedarf. Die Legirung ist für Kanonen, Statuen, Schmuck- und Decorationsgegenstände, Zapfenlager, Eisenhohofen-Formen u. s. w. empfohlen. Nach einer Analyse von Bender [4]) enthielt solche Bronze 90·34 Kupfer, 8·90 Zinn und 0·76 Phosphor. Die Wirkung des Phosphors soll weniger darin beruhen, dass derselbe in die Bronze eingeht, als darin, dass derselbe beim Schmelzen der Bronze aufgenommene Oxyde (Kupferoxydul, Zinnoxyd) reducirt und dadurch die Festigkeit der Legirung erhöht. Der schliesslich in den Bronzen bleibende Phosphorgehalt schwankt zwischen ($^1/_4$ bis $^1/_3$ Proc. [5]). Vergl. auch S. 907.)

---

1) Abel, Wagn. Jahresber. 1865, 156. 2) Wills, Dingl. pol. J. CLXXIX, 375. 3) Montefiore-Levi und Künzel, Dingl. pol. J. CC, 379, 381. Montefiore-Levi et Künzel, Essais sur l'emploi de divers alliages et specialement du bronze phosphoreux pour la coulée des bouches à feu, Bruxelles 1871. Wagn. Jahresber. 1872, 190. 4) Bender, Wagn. Jahresber. 1871, 163.

5) Dem Herausgeber gehen während des Druckes von Hrn. Dr. Künzel noch einige Notizen über die Phosphorbronze zu, welche hier eine geeignete Stelle finden. Wird Phosphorzinn mit höherem Phosphorgehalte an der Luft, oder bei Abschluss derselben, erhitzt oder angebrannt, so verflüchtigt sich oder verbrennt nur ein Theil des Phosphors und es bleibt ein vollkommen constant zusammengesetztes Phosphorzinn mit 5·605 p. C. Phosphor, also 1 Mol. Phosphor auf 9 Mol. Zinn, zurück. — Erhitzt man Zinnschwamm mit Phosphor in solchen Verhältnissen, dass etwas mehr Phosphor als 1 Mol. auf 9 Mol. Zinn in den Tiegel gegeben wurde, so erhält man unter Verflüchtigung des Ueberschusses an Phosphor dasselbe Phosphorzinn. Dieses Phosphorzinn ist leicht in grossen Krystallen zu erhalten, es ist dem Ansehen nach ganz dem Zink ähnlich und schmilzt bei einer bedeutend höheren Temperatur als reines Zinn, ungefähr bei 370°. In der Existenz dieses Phosphorzinns ist jedenfalls theilweise die hohe Widerstandsfähigkeit der Phosphorbronze begründet; denn wenn zwei Metalle zusammen legirt werden, die beide leicht beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand krystallisiren (z. B.

Bei Versuchen Caron's [1]), der Geschützbronze durch Zusatz von Wolfram grössere Härte ohne Verminderung der Festigkeit zu ertheilen, ergab sich, dass das Wolfram weder mit dem Zinn noch mit dem Geschützmetall zu einer gleichförmigen Mischung sich vereinigt. Welly [2]) hat eine Legirung von Kupfer und Titan schön goldgelb, haltbar und geschmeidig, unter dem Namen Titanbronze dargestellt. Ohne solche fremde Zusätze hat man Geschützbronze dadurch härter, fester und homogener zu erhalten gesucht, dass man die Geschütze um einen Kern giesst, in welchem Wasser circulirt [3]). Auch giesst man Kanonen um einen eisernen Kern und bohrt diesen aus. Eine der grossartigsten Giessereien für Kunst- und Maschinenguss von Thiébaut in Paris ist von Kohl [4]) näher beschrieben.

Von der Aluminiumbronze (Kupfer und Aluminium) ist bei letzterem die Rede. (Vergl. S. 609.) — Zum Bronziren und Färben von Kupfer- und Bronzegegenständen hat Hunt [5]) Platinchlorid empfohlen

---

Kupfer und Zink), so geben sie stets homogenere und mithin widerstandsfähigere Producte als zwei zusammenlegirte Metalle, von denen das eine krystallisationsfähig ist, das andere aber beim Festwerden schwer krystallisirt (z. B. Kupfer und Blei oder Kupfer und Zinn).

Ein anderer Grund der hohen Widerstandsfähigkeit der Phosphorbronze ist darin zu suchen, dass eine Auflösung von Oxyden, Zinkoxyd und Kupferoxydul, wie sie bei der gewöhnlichen Bronze stets durch die Analyse sich constatiren lässt, bei phosphorhaltigen Bronzen unmöglich ist. — Die Zusammensetzung der Phosphorbronze wird nach den Zwecken, für welche sie bestimmt ist, verändert und hiernach variirt der Phosphorgehalt zwischen $\frac{1}{4}$ und $2\frac{1}{2}$ p. C. und der Zinngehalt zwischen 3 und 15 p. C.

Die zinnärmeren Phosphorbronzen bis 4 p C. Zinngehalt werden, als Draht gezogen, für Telegraphenleitungen und Grubenseile, zu Blech gewalzt, als Schiffsbeschläge, für Münzen und als Patronenhülsen vielfach verwendet; geschmiedete Phosphorbronze mit 5 p. C. Zinn besitzt eine höhere Elasticität, Zähigkeit und absolute Festigkeit als Geschützstahl und wird daher zur Darstellung von Geschützen und Gewehrläufen verwendet; Bronzen mit 7 bis 10 p. C. Zinngehalt dienen als Maschinentheile, wie Zahnräder, Cylinder für Dampfspritzen und hydraulische Pressen, Achsenlager u. s. w.; die Phosphorbronzen mit höherem Zinngehalte, 15 bis 18 p. C., kommen nur bei der Darstellung von Glocken zur Verwendung. — Für die Darstellung von Statuen wird die Zusammensetzung derart gewählt, dass in der Phosphorbronze das Verhältniss von Phosphor zum Zinn über 1 : 10 liegt, wobei der Zinngehalt durch den gewünschten Farbenton bestimmt wird; derartig zusammengesetzte Phosphorbronzen geben viel schneller und sicherer, als irgend welche anderen Bronzelegirungen, die beliebte grüne Patina.

(Näheres über Phosphorbronze ist in dem vor Kurzem erschienenen Buche: „Ueber Bronzelegirungen und ihre Verwendungen für Geschützrohre und technische Zwecke von Dr. Künzel. Dresden 1875. Druck von C. C. Meinhold & Söhne, königliche Hofbuchdruckerei" zu ersehen).

[1]) Caron, Dingl. pol. J. CLXXII, 44. [2]) Welly, Wagn. Jahresber. 1863, 170. [3]) Dingl. pol. J. CLXVI, 235. [4]) Kohl, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 199. [5]) Hunt, Dingl. pol. J. CLVIII, 35.

und über die Fabrikation von **Bronzefarben** sind wichtige Mittheilungen von **Wagner**[1]), **Kieser**[2]) und **Conradty**[3]) gemacht worden.

Folgende **Analysen** sind von echter Bronze (Kupfer und Zinn, zuweilen mit wenig Blei, Eisen u. s. w., aber ohne Zink) bekannt geworden:

Bronzen.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*
Kupfer	94·50	90·04	88·06	91·80	88·74	86·02	72·49	83·64	90·05	89·43	96·62
Zinn	4·69	8·57	11·21	7·73	8·37	11·51	10·55	10·66	9·56	8·17	3·38
Blei	—	0·45	—	—	1·48	2·36	16·61	5·47	—	1·05	—
Eisen	0·14	0·37	0·30	Spur	1·07	0·21	0·35	0·23	0·39	0·34	—
Nickel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·19	—
Silber	0·65	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	0·64	Spur	0·34	Spur	—	Spur	Spur	—	—

	m	*n*	*o*	*p*	*q*	*r*	*s*	*t*	*u*	*v*	*w*
Kupfer	98·92	87·42	88·05	89·07	91·90	94·00	95·84	88·72	69·65	88·10	80·96
Zinn	1·08	6·37	7·23	7·62	5·68	3·75	2·23	5·85	5·98	4·70	8·80
Blei	—	6·21	4·72	3·31	2·42	2·25	1·93	5·43	24·37	7·20	10·24
Eisen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nickel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Silber	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) **Wagner**, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 463. [2]) **Kieser**, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1867, 686; 1868, 99. [3]) **Conradty**, Wagn. Jahresber. 1871, 165.

	x	y	z	a'	b'	c'	d'	e'	f'	g'	h'	i'
Kupfer	84·53	70·30	89·71	83·76	83·22	83·09	84·50	79·90	86	89·58 bis 95·20	88·03	90
Zinn	6·82	24·53	7·79	13·31	16·76	16·80	15·42	20·03	14	10·15 bis 4·71	0·11	10
Blei	8·65	5·20	1·29	1·80	—	—	—	—	—	—	3·28	—
Eisen	—	—	0·52	Spur	—	—	—	—	—	—	4·06	—
Nickel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Arsen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·60	—
Antimon	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3·92	—
Silber	—	—	0·41	0·40	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bronzen. *a* bis *i* aus Böhmen, nach Stolba[1]). *a* Paalstab von Sobenic in Böhmen; *b* Ring von Jinec daselbst; *c* Schwert von Roztok; *d* Ring von Svobodné dvory; *e* Schwert von Svolenores; *f* Ring von Tefenov; *g* Ring von Tuban; *h* Ring von Okor; *i* aus einem zerbrochenen Gefäss; *k* Bronze aus dem 16. Jahrhundert von Augsburg, nach Rammelsberg. *l* bis *x* römische Münzen, nach Commaille[2]), und zwar *l* und *m* nur Kupfer und Zinn; *n* bis *t* Kupfer mit mehr Zinn als Blei, und *u* bis *x* Kupfer mit mehr Blei als Zinn; *l* unbekannt; *m* Domitian; *n* Heliogabalus; *o* Pupienus; *p* Otacilia; *q* Aurelian; *r* Probus; *s* Diocletian; *t* Maxentius; *u* römisches As; *v* Commodus; *w* Philippus I.; *x* Justinian. *y* bis *a'* keltische Gegenstände; *y* Pfeilspitze nach Olivier[3]); *z* und *a'* resp. grosser und kleiner Ring nach Kopp[4]). *b'* bis *e'* Glockenmetall nach Lichtenberger[5]); *b'* grössere Hausglocke; *c'* kleinere Klingel; *d'* Schelle zum Schlittengeläute; *e'* gewöhnliche gelbe Klingel. *f'* belgisches Lagermetall für schwer belastete Axen. *g'* türkische Kanone, 1464 gegossen, nach Abel[6]). *h'* Bronze aus Ninive von v. Fellenberg[7]). *i'* für Hartlager und Excentricringe nach Volk[8]).

Kupfer, Zink, Zinn. Hierher gehört die moderne Statuenbronze, Bronze für Schmucksachen u. s. w., wie nachstehende Analysen erweisen:

---

1) Stolba, J. f. prakt. Chem. CI, 139. 2) Commaille, Wagn. Jahresber. 1864, 123. 3) Olivier, Wagn. Jahresber. 1865, 158. 4) Kopp, Wagn. Jahresber. 1866, 80. 5) Lichtenberger, Dingl. pol. J. CXCIII, 89. 6) Abel, Wagn. Jahresber. 1868, 125. 7) v. Fellenberg, Wagn. Jahresber. 1868, 126. 8) Volk, Wagn. Jahresber. 1870, 129.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*	*m*	*n*	*o*	*p*	*q*	*r*	*s*	*t*	*u*	*v*	*w*	*x*	*y*	*z*	*a'*
Kupfer	88·77	89·34	89·78	89·09	88·92	94·74	77·03	92·88	93·76	10	10	10	10	85·79	72	86·04	84·27	86·49	88·19	85·98	69·55	81·9	87·7	86·2	5·60	72·40
Zinn	9·25	7·50	6·16	5·82	7·54	1·64	0·91	4·18	4·77	4	2·5	3	2	9·78	18	2·17	2·36	6·76	3·64	12·64	21·77	14·8	1·6	10·2	17·47	4·70
Zink	1·28	1·63	2·35	1·64	0·48	0·54	19·12	0·44	0·28	1·5	0·5	1	—	4·93	4	10·38	14·70	1·44	9·13	0·51	5·88	3·3	10·7	3·6	76·14	20·86
Blei	0·71	1·21	1·33	2·62	1·10	0·24	2·29	2·31	0·67	—	1·4	2	2	—	—	1·41	—	4·41	—	1·09	2·54	—	—	—	—	1·50
Eisen	—	0·18	—	0·13	0·06	—	0·12	0·15	—	0·5	—	0·5	—	—	—	—	—	—	—	—	0·26	—	—	—	—	0·56
Nickel	—	0·08	0·27	0·11	0·21	0·71	0·43	—	0·46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Antimon	—	Spur	—	0·60	0·13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sand	—	—	—	—	0·41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	—	0·84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wismuth	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

a bis *i* Statuenbronze [1]), wegen Patinabildung (S. 896) untersucht; *a* Fussplatte des 1825 gegossenen Schäfers von Thorwaldsen beim neuen Palais bei Potsdam, nach Ziurek; *b* Bacchus im sicilianischen Garten daselbst, zwischen 1830 bis 1835 gegossen, nach demselben; *c* Germanicus zu Charlottenhof bei Potsdam, etwas vor 1824 gegossen, nach Tieftrunk; *d* Schwanzende vom Pferde des grossen Kurfürsten in Berlin, von 1703, nach Finkener; *e* Sklaven an dessen Postament, nach demselben; *f* von alten Gräbern in Augsburg, von R. Weber; *g* Diana auf der Kuppel des Tempels im Hofgarten zu München, vom Jahre 1600, nach Tieftrunk; *h* Figur vom Residenzhof in München, vom Jahre 1600, nach Sonnenschein; *i* Mars- und Venusgruppe im Fugger'schen Garten zu Kirchheim, 1585 gegossen, nach Weber. *k* bis *n* japanisches Glockenmetall (Kara kane [2]). Erste bis vierte Qualität. Die besten kleinen Glocken werden aus der ersten, grosse Glocken gewöhnlich aus der dritten Qualität gegossen. Das Loth dafür besteht aus 20 Messing, $1^1/_2$ Kupfer und 6 Zink. Ueber Glockenguss haben Schafhäutl [3]) und Gretschel [4]) Mittheilungen gemacht. *o* Compositionsrackeln nach Lenssen [5]), sehr elastisch und beim Rouleauxdruck angewandt; *p* Hartloth nach Kletzinsky [6]); *q* Vradislav'sche Leuchter aus der Prager Domkirche, nach Stolba [7]); *r* bis *t* Bronzenadel und zwei Armbänder aus der keltischen Periode nach Church [8]); *u* antike Bronze aus der Höhle von Laugeril (Dordogne), nach Terreil [9]); *v* Zapfenlagermetall von mittlerer Härte, z. B. für Zwischenlager rasch rotirender Wellen, die nur die Einbiegung dieser Wellen verhindern sollen, nach Nivoit und Letrange [10]); *w* für Dampfschieber nach Völk [11]); *x* für Pumpenkörper, Hahn- und Ventilgehäuse, nach demselben; *y* für Stopfbüchsen, Ventilkugeln, Ventilkegel, Hahnwirbel, nach demselben; *z* Weissmetall für Zapfenlager, nach Becker [12]); *a'* Zapfenlagermetall von Stolba [13]).

Kupfer und Blei. Römische Münzen von Galerius Maximianus und Theodosius enthielten nach Commaille [14]) resp. 1·03 und 1·70 Proc. Blei.

Kupfer und Nickel. Diese Metalle finden sich in folgenden Legirungen mit mehr oder weniger grossen Mengen anderer Metalle:

---

[1]) Dingl. pol. J. CLXII, 173, 313, 370. Sonstige Analysen in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 138. [2]) Dingl. pol. J. CLXXXIII, 289. [3]) Schafhäutl, Bayr. Kunst- u. Gew. Bl. 1868, 325, 358. [4]) Gretschel, Blätter f. Gewerbe, Technik u. Industr. 1869, III, Nr. 4, 49. [5]) Lenssen, Dingl. pol. J. CLXIII, 463. [6]) Kletzinsky, Wagn. Jahresber. 1866, 81. [7]) Stolba, Wagn. Jahresber. 1870, 130. [8]) Church, Wagn. Jahresber. 1866, 80. [9]) Terreil, Wagn. Jahresber. 1865, 157. [10]) Nivoit und Letrange, Wagn. Jahresber. 1871, 163. [11]) Völk, Dingl. pol. J. CXCVII, 378. [12]) Becker, Dingl. pol. J. CLXII, 394. [13]) Stolba, Dingl. pol. J. CLXVIII, 395. [14]) Commaille, Wagn. Jahresber. 1864, 123.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*
Kupfer	79·40	69·8	79·7	77·58	37—42	30—40	45—55	41·8	42	44·6	50
Nickel	16·02	19·8	13·05	20·04	25—30	20—30	25—35	8·6	8	4·6	25
Eisen	4·58	—	0·28	1·05	—	—	—	—	—	—	—
Zink	—	5·5	—	—	—	—	—	16·3	16	10·8	—
Cadmium	—	4·7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zinn	—	—	0·09	0·04	—	—	—	—	—	—	25
Kobalt	—	—	—	0·54	—	—	—	—	—	—	—
Silber	—	—	—	Spur	38	40	20	33·3	34	40	—
Schwefel	—	—	—	0·09	—	—	—	—	—	—	—

a Chinesisches Weisskupfer nach Levol[1]); *b* weisse pariser Metallcomposition zu Löffeln, Gabeln u. s. w. nach Rochleder[2]); *c* desgleichen gelbe Legirung (Oréide); *d* bactrische Münze nach Flight[3]); *e* bis *k* Ruolz-Legirungen[4]); *e*, *h* und *i* für gewalzte, gepresste und gezogene Silberarbeiten; *g* zum Giessen und *f* und *k* für Juwelierarbeiten; *l* für Zapfenlager nach Winkler[5]), fast unverwüstlich haltbar.

Kupfer und Mangan. Prieger[6]) stellt Kupfermangan, welches schon 1849 von v. Gersdorf und v. Schrötter[7]) durch Reduction eines Gemenges von Kupferhammerschlag mit Braunstein und Kohle erzeugt worden, durch Erhitzen von Manganerzen, feinzertheiltem Kupfer und Kohlenstaub in Graphittiegeln bis zur Weissglühhitze dar; man erhält dasselbe als ein leicht schmelzbares, hartes, zähes, festes Product, welches in Verbindung mit Zink-, Zinkzinn- und Zinknickellegirungen technisch nutzbare Compositionen geben soll. Die Reduction des Mangans ist eine sehr unvollständige, da über 10 p. C. desselben verschlackt werden; dabei leiden Tiegel und Ofen sehr. Allen[8]) sucht diese Uebelstände theilweise zu vermeiden durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von Kupferoxyd, Kohle und Manganoxyd, aus dem Manganchlorür der Chlorfabrikation bereitet, oder kohlensaurem Mangan im Flammofen mit Siemens'scher Regenerativfeuerung. Die 5 bis 30 Proc. Mangan enthaltende Kupferlegirung ist hämmerbar, geschmeidig, besitzt grössere Zähigkeit als Kupfer und giebt mit Zink, Zinn, Blei und anderen Metallen technisch verwendbare Legirungen, z. B. mit Zink eine neusilberähnliche Composition, mit Zink und Zinn solche zu Zapfenlagern.

---

1) Levol, Wagn. Jahresber. 1862, 138. 2) Rochleder, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 504. 3) Flight, Wagn. Jahresber. 1870, 129. 4) Dingl. pol. J. CLXV, 29. 5) Winkler, Wagn. Jahresber. 1862, 139. 6) Prieger, Dingl. pol. J. CLXXVII, 303. 7) v. Gersdorf und v. Schrötter, Wagn. Jahresber. 1871, 162. 8) Allen, Dingl. pol. J. CXCVIII, 517.

Eine Legirung von 80 Kupfer und 18 Mangan, sowie eine solche von 64 Kupfer, 16 Mangan und 20 Zink wird von mit zwei Raumtheilen Wasser verdünnter Schwefelsäure sowie von Salzsäure nur wenig angegriffen. (Vergl. auch S. 847 d. Ber.)

Legirungen von Zink, Zinn, Antimon, Blei u. s. w. mit untergeordneten Mengen von Kupfer liefern Lagermetalle (Weissguss), Kattundruckwalzen u. s. w., wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht:

	a	b	c	d	e	f	g
Zinn	66·23	83·2	65	85	72·7	38	80
Kupfer	3·34	5·6	8	5	9·1	1	2
Antimon	7·42	11·2	17	10	18·2	6	14
Blei	22·86	—	10	—	—	4	—
Eisen	0·29	—	—	—	—	—	—
Zink	—	—	—	—	—	47	1
Nickel	—	—	—	—	—	—	2
Aluminium	—	—	—	—	—	—	1

a Für Kolbenringe zu Locomotiven nach Seger [1]; *b* Volk's Compositionsmetall [2] zum Ausfüttern der Dampfschieber; *c*. Für Walzen der Kattundruckerei [3]; *d* Weissgussmetall für Zapfenlager nach Jacobi [4]; *e* Weissguss für die Lager der Rad- und Schraubenwellen der Lenkerstangen u. s. w. nach Netke [5]; *f* Wagner's Zapfenlagermetall für Papiermaschinen, Satinirwerke und Dampfmaschinen, enthält noch als Zusatz 1 Thl. Weissblech [6]; *g* Ashberrium [7], ein Surrogat des Britanniametalles.

Kupferpräparate. Hinsichtlich der Kupferpräparate sind nachstehende Neuerungen zu verzeichnen:

Kupferpulver. Löw [8] fällt aus einer gesättigten und mit dem gleichen Volum Salzsäure versehenen Kupfervitriollösung das Metall durch einen Zinkblechstreifen und wäscht den Niederschlag mit anfangs schwachem, dann mit wasserfreiem Alkohol aus. Auch erfolgt das Präparat durch Erhitzen von Kupferoxyd in einem kleinen Glaskolben mittelst eines dreifachen Bunsen'schen Gasbrenners und Zuführung von Leuchtgas. Wagner [9] zieht als Reductionsmittel Dämpfe

[1] Seger, Dingl. pol. J. CLXIV, 73. [2] Volk, Dingl. pol. J. CXCVII, 378. [3] Dingl. pol. J. CLXXXVI, 156. [4] Jacobi, Dingl. pol. J. CLXVII, 463. [5] Netke, Dingl. pol. J. CLXVIII, 74. [6] Wagn. Jahresber. 1865, 160; 1866, 81. [7] Wagn. Jahresber. 1870, 130. [8] Löw, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 156. [9] Wagner, Wagn. Jahresber. 1867, 286.

von Petroleumäther (Rhigolene, Gasoline) vor, wobei ein aus lockeren Schuppen bestehendes, in einer Atmosphäre von Petroleumdämpfen abzukühlendes Präparat erfolgt, wenn man das Kupferoxyd in der Schuppenform anwendet, wie es in der organischen Analyse benutzt wird. Sonstige Darstellungsmethoden sind noch: Glühen eines Gemenges von Kupferchlorür mit Soda und Salmiak; Fällen einer Lösung von essigsaurem Kupfer mit schwefliger Säure; Zersetzen von Kupferoxydul mit Schwefelsäure; Elektrolyse einer Kupfervitriollösung; Fällen einer Kupfervitriollösung mit von Fliesspapier oder Baumwollenstoff umhüllten Stangen von Stabeisen; Erhitzen einer ammoniakalischen Kupferlösung mit Traubenzucker und Kali.

Das Kupferpulver dient, durch Zink- oder Cadmiumdämpfe cementirt, zur Darstellung von Bronzefarben, zur Bereitung von Kupferamalgam u. dergl.

Kupferoxyde. Kupferoxydul. Ein schönes wasserfreies Präparat zum Glasfärben erfolgt nach Böttger [1]) durch Auflösen von 1 Thl. Kupfervitriol, $1\frac{1}{2}$ Thln. Seignettesalz (weinsaures Kaliumnatrium) und 2 Thln. weissem Rohrzucker in einer Porcellanschale in 12 Thln. destillirtem Wasser, Erhitzen unter Umrühren, Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Thln. Aetznatron, etwa einstündiges Kochen, bis die dunkelblaue Flüssigkeit farblos geworden, Decantiren der über dem abgeschiedenen Kupferoxydul stehenden Flüssigkeit, mehrmaliges Aussüssen des Präparates auf einem Filter, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen. — Gleiche Gewichtstheile Kupferoxyd und kohlensaures Ammonium innig gemengt und über dem einfachen Bunsen'schen Brenner in einer Glasröhre bis zum Aufhören des Ammoniakgeruches erhitzt, geben nach Schiff [2]) leicht zerreibliches Kupferoxydul, bei grösserer Menge kohlensauren Ammoniums aber metallisches Kupfer. — Das Kupferoxydul zersetzt die Lösungen von Chlormagnesium, Chlorzink, Manganchlorür u. s. w. unter Abscheidung von Oxydhydraten der betreffenden Metalle und Bildung von löslichen Doppelsalzen; mit Eisenchlorür giebt dasselbe Eisenoxyd, Kupferchlorür und metallisches Kupfer, während Kupferoxyd mit Eisenchlorür Kupferchlorid, Kupferchlorür und Eisenoxyd erzeugt (Grundlage des Douglasprocesses [3]) zur Kupfergewinnung).

Kupferoxydulammoniak ist nach Wagner [4]) ein sehr kräftiges Reductionsmittel und kann unter Anderem zur Herstellung von Silberspiegeln, zur Fällung des Silbers für technische und analytische Zwecke, sowie zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin dienen. — Die schon von Schweitzer beobachtete Löslichkeit von Cellulose in Kupferoxydammoniak zeigt sich besonders nach Skey [5]) bei dessen Einwirkung auf Filtrirpapier.

---

[1]) Böttger, Dingl. pol. J. CLXXI, 78. [2]) Schiff, Wagn. Jahresber. 1864, 274. [3]) Wagn. Jahresber. 1870, 112. [4]) Wagner, Wagn. Jahresber. 1863, 368. [5]) Skey, Wagn. Jahresber. 1867, 551.

Kupferoxyd. Ein für die organische Analyse geeignetes Präparat[1]) erfolgt nach Stanford durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Kupfervitriol und Soda und Auslaugen der Masse; nach Erlenmeyer durch Lösen von Hammerschlag oder Kupfer in Salpetersäure, Eindampfen, Glühen und Ueberleiten von feuchter Luft beim Glühen, Erkaltenlassen in trockner Luft; nach Reischauer durch Lösen von galvanischem Kupfer in Salpetersäure, Versetzen der Hälfte Lösung mit Ammoniak bis zum Wiederauflösen des Niederschlages, Erhitzen nach Zusatz der anderen Hälfte Lösung zum Sieden, Glühen des gut ausgewaschenen Oxydes.

Chlorkupfer. Das Kupferchlorür löst sich nach Winkler in einer kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche, in gewöhnlicher Temperatur bei Säurezusatz unveränderlich, beim Erhitzen schwarzes Kupfersulfür abscheidet. Eine solche Lösung (auch eine solche von Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natrium) eignet sich für Collegienversuche, um die Reactionen des Kupferoxyduls zu zeigen. Ausser in unterschwefligsaurem Natrium löst sich das Kupferchlorür noch in Salzsäure, in den Chloriden der Alkalien und Alkalierdmetalle, sowie in Chlorzink, Eisenchlorür, Manganchlorür, Kupferchlorid[2]) u. a. — Nach Grüne[3]) ist das Präparat luftbeständig und lässt sich nach Wöhler[4]) im krystallinischen Zustande dadurch erhalten, dass man 2 Thle. Kupfervitriol und 1 Thl. Kochsalz in der eben erforderlichen Menge Wasser auflöst und in die Lösung schweflige Säure leitet.

Kupferchlorid ist in Gestalt von Chlorkupferspiritus (8 g Kupferchlorid, 16 g Chloroform und 1 l Spiritus) als Desinfectionsmittel bei der Rinderpest von Clemens[5]) empfohlen und es ist eine Tabelle über das Volumgewicht von Kupferchloridlösungen von Franz[6]) aufgestellt worden.

Phosphorkupfer. Nach Abel[7]) macht $1/2$ p. C. Phosphor das Kupfer leichtflüssiger und zäher, wenn man dasselbe in gusseiserne Formen giesst. Auf dem Stephenson Tube & Comp. Werke[8]) zu Birmingham stellt man solche Verbindungen mit $1/8$ bis $1/2$ p. C. Phosphor im Grossen dar, welche sich im heissen und kalten Zustande schmieden, ziehen und walzen lassen und ihre Hauptverwendung zu grossen Walzen für den Kattundruck finden. (Vergl. S. 898.)

Kupfersalze. Schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol). Die Darstellung desselben geschieht:

---

1) Stanford, Wagn. Jahresber. 1863, 369. 2) Wagn. Jahresber. 1870, 113. 3) Grüne, Dingl. pol. J. CLXXIII, 151. 4) Wöhler, Dingl. pol. J. CLXXIII, 151. 5) Clemens, Wagn. Jahresber. 1867, 541. 6) Franz, Wagn. Jahresber. 1872, 353. 7) Abel, Erdm. J. f. prakt. Chem. XCVII, 434. 8) Dingl. pol. J. CLXXIX, 374.

a) Durch vorsichtiges Rösten geschwefelter Kupfererze (Bischof's Verfahren der Kupferextraction, S. 886) oder kupferreicher Leche (Verfahren zu Ducktown [1]) in Nordamerika), oder des mittelst Schwefelwasserstoffs aus Kupferlösungen ausgefällten Schwefelkupfers (Foldal [2]) in Norwegen), Auslaugen des Röstgutes, Eindampfen der Flüssigkeit und Krystallisirenlassen, wobei anfangs reiner Kupfervitriol, später und aus den Mutterlaugen gemischter Vitriol (Eisen- und Kupfervitriol) sich absetzt.

b) Durch Behandlung kupferoxydhaltiger Substanzen (in Flammöfen geglühtes Fäll- oder granulirtes Kupfer, Kupferasche, todtgeröstete, geschwefeltes Kupfer enthaltende Erze und Producte u. s. w.) mit verdünnter Schwefelsäure. Während sich Kupferoxyd in letzterer bei gewöhnlicher Temperatur löst, findet dieses mit Nickel- und Kobaltoxyd nur langsam statt, beim Kochen dagegen in kurzer Zeit; geglühtes Eisenoxyd löst sich auch in der Wärme nur wenig auf. Arsen- und antimonsaure Salze werden durch verdünnte kalte Säure nur langsam, beim Erhitzen unter Abscheidung von Arsensäure und Antimonsäure rasch in Lösung gebracht. Nach diesem Verfahren wird in den chemischen Fabriken von Lancashire aus den Kiesabbränden der Schwefelsäurefabriken Kupfervitriol dargestellt. Die Abbrände werden nach Fleck [3]) in Bleigefässen unter Anwendung von Dampf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die aus der concentrirten Lauge zuerst anschiessenden Krystalle sind reiner Kupfervitriol, die späteren werden eisenhaltig, weshalb man aus der Lösung das Kupfer durch Eisen abscheidet, die Mutterlauge auf Eisenvitriol versiedet, das Fällkupfer aber durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt und dieses in verdünnter Schwefelsäure oder in freie Säure enthaltenden Mutterlaugen in Bleipfannen löst. Hierbei kann sich Kupferoxydul und metallisches Kupfer abscheiden.

In Freiberg [4]) werden Kupfersteine, nachdem dieselben im gerösteten Zustande durch Concentrationsschmelzen mit Quarz und Schwerspath von Eisen möglichst befreit sind, in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei ihr Gold- und Silbergehalt zurückbleibt, die erfolgende Lösung aber auf Kupfervitriol versotten wird.

Zur Entfernung eines Eisengehaltes aus dem Kupfervitriol behandelt Wurtz [5]) dessen Lösung mit Bleisuperoxyd oder Mennige, um vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, welches alsdann durch kohlensaures Barium oder kohlensaures Calcium niedergeschlagen wird. Zu gleichem Zwecke versetzt Baco [6]) die Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Kupfer, welches nach Sauerwein [7])

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1865, 249. [2]) Wagn. Jahresber. 1862, 131. [3]) Fleck, Dingl. pol. J. CLXVI, 354. [4]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 451; 1872, 76. [5]) Wurtz, Dingl. pol. J. CLII, 319. [6]) Baco, Dingl. pol. J. CLXII, 316. [7]) Sauerwein, Dingl. pol. J. CLXIII, 463.

vorhandenes Eisenoxydul nicht fällt, wenn nicht zuvor die Lösung mit etwas Salpetersäure oder Chlorkalklösung versetzt worden. In Lancashire wird keine dieser Methoden angewandt.

c) Durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure. Die Anwendung concentrirter Säure bei Kochhitze ist wegen Entwickelung von schwefliger Säure, somit Verlustes an Reagens und des Erfordernisses der Säure widerstehender theurer Gefässe weit seltener in Anwendung, als eine Behandlung des granulirten Kupfers mit verdünnter erwärmter Säure in Holzgefässen, wobei aber, wenn Lösung erfolgen soll, die Luft zum Kupfer Zutritt haben muss. Dieses Verfahren wurde zuerst im Mansfeldschen für nickelhaltiges Kupfer angewandt, dann von Borchers in Goslar bei Construction zweckmässiger Löse- und Krystallisirvorrichtungen zur Trennung des Goldes und Silbers aus Hüttenkupfern benutzt (S. 887). Nachdem dessen Verfahren bekannt geworden, wurde 1858 die erste Kupfervitriolfabrik zu Ockerhütte am Unterharze für gold- und silberhaltige Kupfer aus Rammelsberger Erzen eingerichtet und von hier aus hat sich das einfache Verfahren in alle Welt verbreitet nicht nur für edle Metalle enthaltende Hüttenkupfer, sondern auch für an solchen freie Kupferabfälle. Nach dem ockerschen Muster sind unter Anderem grosse Kupfervitriolfabriken auf dem Oberharze (Altenauer Hütte [1]) erbaut worden. Kuhlemann [2]) hat eine Vergleichung der Oberharzer und Freiberger Methode (S. 887 u. 908) der Vitriolbereitung angestellt.

d) Es erfolgt Kupfervitriol bei anderen Processen als Nebenproduct, z. B. bei der Scheidung von Gold und Silber mittelst Schwefelsäure (Frankfurter Goldscheidung [3]), bei Ziervogel's Silberextractionsprocess u. a.

Die Volumgewichte von Kupfervitriollösungen hat Gerlach [4]) in einer Tabelle zusammengestellt und zwar von 1 Proc. (1·007 Vol. Gew.) bis 25 Proc. Gehalt (1·185 Vol. Gew.).

Salpetersaures Kupfer. Dasselbe wird nach Lunge [5]) in englischen Fabriken dadurch dargestellt, dass man Kupferblech- und Drahtschnitzel unter Umrühren in einem Flammofen oxydirt, das Oxyd in Salpetersäure löst und die Flüssigkeit in kupfernen Kesseln concentrirt. — Eine Tabelle über das Volumgewicht des Kupfernitrates ist von Franz [6]) mitgetheilt worden.

Kohlensaures Kupfer. Nach Wagner [7]) braucht 1 Thl. neutrales Kupfercarbonat zur Lösung 4690 Thle. kohlensaures Wasser

---

[1]) Wagn. Jahresber. 1864, 273; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 427; 1872, 76, 83. [2]) Kuhlemann, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 77. [3]) Wagn. Jahresber. 1862, 327. [4]) Gerlach, Dingl. pol. J. CLXXXI, 129. [5]) Lunge, Dingl. pol. J. CXC, 39. [6]) Franz, Wagn. Jahresber. 1872, 353. [7]) Wagner, Dingl. pol. J. CLXXXVII, 50.

unter Druck, nach Lassaigne 3333 mit Kohlensäure gesättigtes Wasser.

Chromsaures Kupfer. Das neutrale Salz in ammoniakalischer Lösung dient in der Färberei und wird nach Stinde[1]) dadurch dargestellt, dass man 1 Thl. zweifach chromsaures Kalium in 20 Thln. Wasser löst, 2 Thle. gepulverten Kupfervitriol zusetzt, nach eingetretener Auflösung desselben eine erwärmte concentrirte Sodalösung hinzufügt, die Flüssigkeit nach dem Absetzen des entstandenen braunen Niederschlages abhebert, letzteren erst mit kochendem Wasser, dann mit kaltem auswäscht, durch gelindes Eindampfen in einen dünnen Brei verwandelt und diesen mit Ammoniak von 0·91 Vol. Gew. versetzt. Die entstehende schön dunkelgrüne Flüssigkeit wird rasch durch Flanell filtrirt, auf 26 p. C. gebracht und in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt.

Essigsaures Kupfer (Grünspan). Der Grünspan, dessen Fabrikation im südlichen Frankreich aus Weintrestern Saintpierre[2]) ausführlich beschrieben hat, ist nach demselben und nach Pecholier in grossen Dosen sehr giftig, in kleinen, und selbst oft wiederholten Gaben aber vollkommen unschädlich. Unter den Arbeitern der Grünspanfabriken ist kein Fall von Kupferkolik beobachtet und es fehlt die Chlorose, während der Grünspanstaub wie andere pulverförmige Körper zur Entzündung der Schleimhäute der Augen und der Respirationsorgane Veranlassung giebt.

Arsenkupferfarben. Um diese giftigen Farben, Verbindungen von essig- und arsensaurem Kupfer und von schön gelb- oder bläulich-grüner Farbe, von ähnlich grünen, aber kupfer- und arsenfreien Fabrikaten zu unterscheiden, z. B. von Chromgrün und Zinkgrün (Mischungen von Chromgelb oder Zinkgelb mit Pariserblau), übergiesst man die Substanz nach Puscher[3]) mit einigen Tropfen Ammoniak. Hinterlässt die entstehende blaue Lösung beim Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks ihre blaue Farbe und erscheint ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag (arsensaures Kupferoxydhydrat), so hat man es mit einer arsenhaltigen Kupferfarbe zu thun; erscheint beim Verdunsten der blauen Lösung ein hellblauer Rückstand, so ist die Kupferfarbe arsenfrei. Bei fehlendem Kupfer entsteht überall keine blaue Lösung, wenn sich in der Probe nicht Nickeloxyd befindet. — In Schweinfurtergrün lässt sich nach Abraham[4]) ohne wesentliche Veränderung der nur einen mehr gelblichen Ton annehmenden Farbe die Essigsäure durch ihre Homologen (Ameisen-, Butter- oder Valeriansäure) ersetzen, was aber Fittig[5]) nicht zu constatiren vermag.

---

[1]) Stinde, Wagn. Jahresber. 1866, 271. [2]) Saintpierre, Monit. scientif. 1865, 831. Wagn. Jahresber. 1865, 362; 1866, 276. [3]) Puscher, Dingl. pol. J. CXCII, 325. [4]) Abraham, Dingl. pol. J. CXCVII, 187. [5]) Fittig. Wagn. Jahresber. 1870, 238.

Arsenfreie grüne Kupferfarbe. Dieselbe entsteht als basisch schwefelsaures Kupfer, wenn man nach Casselmann[1]) und Reindel[2]) eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol mit einer siedend heissen Lösung von essigsaurem Kali oder Natron versetzt. Die getrocknete hellgrüne Farbe zeigt zerrieben ein dem des Schweinfurter Grüns wenig nachgebendes Feuer und ist in Wasser völlig unlöslich. Am schönsten soll die mittelst Ammoniaks oder kohlensauren Ammoniaks dargestellte Farbe sein.

Die Auszeichnungen für Kupfererze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen des Metalles aus denselben sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

---

1) Casselmann, Dingl. pol. J. CLXXVIII, 412. 2) Reindel, Dingl. pol. J. CXC, 397.

Zink und Cadmium.

Von C. F. Stahlschmidt,
Professor der Chemie am Polytechnicum zu Aachen.

Zink.

Anwendung des Zinkes. Ausser der allgemein bekannten Verwendung des Zinkes zu Blechen, welche immer mehr und zwar in der neueren Zeit auch zum Schiffsbeschlag Verwendung finden, wird dasselbe in bedeutenden Quantitäten für den Kunstguss und zwar sowohl im ganz reinen Zustande für den feinen Guss, als auch im unreinsten Zustande für den ganz gewöhnlichen Guss benutzt. Nach Mittheilungen des Berggeistes [1]) ist es besonders Berlin, woselbst diese Industrie schwungvoll betrieben wird, ungefähr 300 Arbeiter beschäftigt und, von kunstverständiger Hand sorgsam gepflegt, einen hohen Grad von Ausbildung erlangt hat. Die Entdeckung von Sylvester und Hobson im Jahre 1805, dass das Zink, auf 100° C. erhitzt, seine Sprödigkeit verliert, trug wesentlich dazu bei, dasselbe als Material zu Dachplatten zu benutzen. Wegen mangelhafter Befestigung derselben wurde diese jetzt so beliebte Verwendung jedoch wieder aufgegeben. Als im Jahre 1826 der Verein für Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen auf die Auffindung einer Massenanwendung des Zinkes einen Preis setzte, war es der Oberbergrath Krieger, welcher zuerst zeigte, dass sich das Zink nicht allein zum Giessen compacter Stücke, sondern auch zur Herstellung von Hohlstücken eigene; hierdurch aufmerksam gemacht, benutzte es der Eisengusswaarenfabrikant Geiss, dessen Fabrik heute noch in Berlin besteht, zur Herstellung grosser Architekturstücke. Als sich Beuth und Schinkel für diesen jungen Industriezweig lebhaft interessirten, fing man bald an, Architekturstücke, Säulen, Ornamente und dergleichen aus Zink zu verwenden. Von Spinn wurde zuerst

---

[1]) Berggeist 1873, 31; Dingl. pol. J. CCVIII, 338; Chem. Centralbl. 1873, 429; Wagn. Jahresber. 1873, 203.

das Zink statt der Bronze zu Kronleuchtern und ähnlichen Gegenständen benutzt.

Hossauer gebührt das Verdienst, Zinkgegenstände zuerst galvanisch verkupfert zu haben, wodurch dieselben nach kurzer Zeit das Ansehen der Bronze erlangen. Von Devaranne rührt die Anwendung des Zinkes zu dem Theaterschmucke her, einer Benutzung, die auf der Eigenschaft des polirten Zinkes, das Licht im reichlichen Masse zu reflectiren beruht. Bedeutende Mengen von Zink werden zum Entsilbern des Bleies, zum Galvanisiren, zur Herstellung elektrischer Apparate und zu vielfachen Legirungen, so unter anderem zu der Kupfermünzenlegirung (95 Cu, 4 Sn, 1 Zn) benutzt. Von Peligot[1]) ist dasselbe als Zusatz zu der Silbermünzenlegirung in Vorschlag gebracht worden.

Zinkerze. Während in früheren Zeiten fast ausschliesslich der Galmei zur Zinkgewinnung benutzt wurde, ist in den letzten Jahren auch die Zinkblende um so mehr mit Vortheil zur Verhüttung gelangt, als man die bei der Röstung entstehende schweflige Säure zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet. Ausser diesen beiden hauptsächlichsten Zinkerzen wird auch das Kieselzinkerz, welches häufig als Begleiter des Galmeis auftritt, sowie das Rothzinkerz und der Franklinit, letztere beiden in Amerika, zur Zinkgewinnung benutzt. Während in Deutschland zum grössten Theile einheimische Erze verhüttet werden, beziehen die belgischen Hütten und diejenigen der Stolberger Gesellschaft noch bedeutende Quantitäten Galmei und Blende aus Spanien und Sardinien und erstere noch Blende aus Schweden.

Calciniren und Rösten der Zinkerze. Was die vorbereitende Behandlung der Zinkerze anbelangt, so besteht dieselbe bei dem Galmei nach wie vor in dem Calciniren desselben, um Kohlensäure und Wasser zu entfernen. Bei der Zinkblende bedarf es jedoch einer vorsichtigen Röstung, um das Schwefelzink in Zinkoxyd überzuführen, einer Operation, welche mit grossen Schwierigkeiten um so mehr verknüpft ist, als sich die verschiedenen Blendesorten ungleich leicht rösten und, abgesehen von der unvollständigen Abröstung, bei dieser Behandlung sehr leicht bedeutende Mengen von schwefelsaurem Zink entstehen, welche dann bei dem späteren Reductionsprocesse wieder in Schwefelzink zurück verwandelt werden und auf diese Weise verloren gehen.

Das anfängliche Verfahren, die Blende in gewöhnlichen Flammöfen abzurösten und die gebildete schweflige Säure mit den Feuergasen in die Luft entweichen zu lassen, wird bis heutigen Tages noch in

[1]) Peligot, Monit. scientif. 1864, 509; Dingl. pol. J. CLXXII, 433; Wagn. Jahresber. 1864, 102.

grossartigstem Maassstabe ausgeführt. Die Verwüstungen jedoch, welche die Säuredämpfe in der umliegenden Vegetation anrichten, zwingen die Hüttenbesitzer immer mehr, diese Uebelstände zu beseitigen. Es ist zuerst Dr. Hasenclever, Generaldirector der chemischen Fabrik Rhenania zu Stolberg gewesen, welcher in den fünfziger Jahren Versuche anstellte, die aus den Flammöfen entweichende schweflige Säure behufs Darstellung von Schwefelsäure in die Bleikammern zu leiten, Versuche, die jedoch im grossen Ganzen fehlschlugen. Die Schwierigkeit, mit der die Blende abröstet, verlangt, dass dieselbe erstens im feingekörnten Zustande sich befinden und zweitens während des Röstprocesses fortwährend umgerührt werden muss, ein Umstand, durch welchen eine zu grosse Menge atmosphärischer Luft den Schwefelsäurekammern zugeführt wurde.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, wurde der von Gerstenhöfer construirte Ofen zum Rösten der Blende empfohlen und solcher auf der chemischen Fabrik Rhenania auch eingeführt, jedoch wieder aufgegeben, indem die Abröstung nur unvollständig erfolgte, eine grosse Menge Flugstaub auftrat und nach Untersuchungen von Trainer [1]) eine zu grosse Menge von schwefelsaurem Zink gebildet wurde.

Von Hasenclever und Helbig [2]) ist nun speciell für das Rösten der Blende ein Ofen construirt, der nach manchen Wandlungen sich in der heutigen Gestalt in der Praxis bewährt hat und überall, wo er eingeführt ist, zufriedenstellende Resultate giebt. Derselbe besteht aus einer unter 43 Grad geneigten Platte, auf der das Erz von oben nach unten geführt wird, um von hier aus in eine horizontale Muffel zu gelangen, aus welcher es schliesslich auf die Sohle eines Flammherdes fällt und dort den Feuergasen direct ausgesetzt wird. Letztere streichen demgemäss zuerst über die fast abgeröstete Blende, umspülen hierauf die Muffel und gehen dann unter der geneigten Platte von unten nach oben, wo angekommen sie nach der Esse geführt werden. Die auf der geneigten Platte und in der Muffel gebildete schweflige Säure wird in die Bleikammern geleitet, die auf dem Flammherde gebildete geht mit den Feuergasen in die atmosphärische Luft.

In der chemischen Fabrik Rhenania werden Blenden abgeröstet von durchschnittlich 25 p. C. Schwefelgehalt. Von diesen 25 p. C. gelangen als schweflige Säure 18 p. C. in die Kammern, 6 p. C. entweichen in die atmosphärische Luft und 1 p. C. bleibt in dem Röstgut.

Die Zinkwerke des Märkisch-Westfälischen Bergwerkvereins zu Lethmathe, welche ebenfalls den Hasenclever-Helbig'schen Ofen

---

[1]) Trainer, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1868, 686; Wagn. Jahresber. 1870, 143. [2]) Hasenclever und Helbig, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingen. 1872, 505. Vergl. auch den Aufsatz über Fabrikation der Schwefelsäure v. R. Hasenclever, S. 162 d. Berichtes.

eingeführt haben und mit demselben sehr zufriedenstellende Resultate erzielen, verarbeiten kalkhaltige Blenden von durchschnittlich 32 p. C. Schwefelgehalt. Von diesen werden 20 p. C. als schweflige Säure der Kammer zugeführt, 7 p. C. entweichen mit den Feuergasen und 5 p. C. bleiben in der Form von Gyps in dem Röstgut. Die Kosten des Abröstens in dem Hasencleyer-Helbig'schen Ofen betragen pro 1000 Kg roher Blende 1·60 Mark mehr als bei dem Röstverfahren in gewöhnlichen Flammöfen.

Zuschläge zu den Zinkerzen. Bei der Verhüttung der Zinkerze sind von verschiedenen Seiten Zuschläge empfohlen worden, so von Schöntradt [1]) ein Zusatz von Kalk zu kieseligem Galmei. Aubé [2]) setzt der Beschickung 1 p. C. Schwefelcalcium zu und will dadurch die Färbung des Zinkweisses, welche von mit übergerissenem Schwefelblei herrühren soll, verhüten; Wagner [3]) hat den Bauxit bei der Verhüttung der gerösteten Blende empfohlen, um dadurch das stets vorhandene schwefelsaure Zink zu zersetzen. Von Simonnet [4]) sind interessante Versuche mitgetheilt worden, die sich auf die Verhüttung von silberhaltiger Blende beziehen und darin gipfeln, dass dieselbe unter Zusatz von Kalk oder Natriumcarbonat geröstet wird, wodurch einem Silberverlust durch Verdampfen vorgebeugt werden soll.

Materialien zum Bau der Oefen und der Destillirgefässe. Ein sehr wichtiger Factor, dem man in der letzten Zeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet hat, sind die Materialien, aus denen die Oefen sowie die Destillirgefässe angefertigt werden. Zu den letzteren wird eine Thonmischung genommen, die je nach der Natur des zu verhüttenden Erzes variirt, und zwar wendet man bei alkalischen Erzen Thone an, die möglichst frei von ungebundener Kieselerde und dabei feuerbeständig sind; für kieselige Erze giebt man den Thonen, um sie für das Feuer widerstandsfähiger zu machen, noch einen Zuschlag von Quarzmehl. Ein Gleiches gilt von den zum Ofenbau dienenden Materialien und zwar sollen dieselben so wenig freie Kieselsäure als möglich enthalten, da sie sonst von den in grosser Menge entweichenden Zinkdämpfen empfindlich angefressen werden. — Um das Durchdringen der Zinkdämpfe durch die Poren der Destillirgefässe von Anfang an zu verhindern, werden dieselben jetzt vielfach im Innern glasirt, wozu Gatellier [5])

[1]) Schöntradt, Dingl. pol. J. CLVI, 61. [2]) Aubé, Ber. chem. Ges. 1872, 1063; Polytechn. Centralblatt 1873, 208; Wagn. Jahresber. 1873, 397. [3]) Wagner, Monit. scientif. 1865, 343; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865, 244; Wagn. Jahresber. 1865, 197. [4]) Simonnet, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, 347; Wagn. Jahresber. 1870, 144. [5]) Gatellier, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 355; Dingl. pol. J. 1868, 278; Wagn. Jahresber. 1863, 180.

eine concentrirte Kochsalzlösung in Vorschlag gebracht hat. Beim Gebrauch findet jedoch das Glasiren der Gefässe von selbst statt, so dass sich der Anfangsverlust nachher auf ein Geringes beschränkt. Die Wahl sowohl der Materialien, als auch der Formen für die Destillirgefässe, dann auch die sehr gewissenhafte Darstellung derselben, hat den früher bis auf 30 p. C. steigenden Zinkverlust jetzt auf 16 bis 18 p. C. herabgedrückt. Die bis auf den heutigen Tag noch in Gebrauch befindlichen Destillirgefässe sind die bekannten Röhren und Muffeln, die in den verschiedenen Werken in etwas abweichender Grösse und Form zur Anwendung kommen. In der Regel werden entweder nur Röhren (belgisches System) oder nur Muffeln (schlesisches System) in den Zinköfen placirt, doch hat man in der letzten Zeit auch Röhren und Muffeln combinirt angewendet (*four mixte*) und haben sich diese nach den Aussagen Sachverständiger gut bewährt. Während in Belgien die Röhrenöfen ganz allgemein in Anwendung sind, findet man in Deutschland fast ohne Ausnahme die Muffelöfen in Gebrauch. Die letzteren erheischen weniger Arbeiter und geringere Beaufsichtigung, als erstere, da die Muffeln eine grössere Beschickung fassen als die Röhren. Aus diesem Grunde wird das schlesische System in Deutschland dem belgischen gegenüber wohl die Oberhand behalten.[1])

Zinköfen. Sieht man von der Form der Destillirapparate ab, so lässt sich, sowohl in Betreff der Placirung derselben in den Oefen, als auch der Art und Weise ihrer Heizung ein erfreulicher Fortschritt constatiren. Meistens sind noch die gewöhnlichen Oefen mit Rostfeuerung, theilweise mit und ohne Ober- und Unterwind im Gebrauch. Dieselben machen nur langsam, Schritt für Schritt, den neueren Einrichtungen Platz. — Zu diesen gehören die Oefen mit Gasgeneratoren, dann diejenigen mit Gasgeneratoren in Verbindung mit Regeneratoren.

Die belgischen Oefen, welche früher nur 50 bis 60 Röhren enthielten, werden jetzt so gross angelegt, dass sie 128 bis 150 Röhren fassen; sie sind mit einem Generator in Form zweier Treppenroste verbunden und erhalten die Luft auf gewöhnliche Weise zugeführt. In Moresnet (Vieille montagne), wo dieselben im Gebrauch sind, haben sich solche sehr gut bewährt. Daselbst sind jedoch auch noch mit gewöhnlicher Feuerung versehene, kleinere Oefen von 70 Röhren beibehalten worden, indem sich diese für die Verhüttung des Moresneter kieselsauren Zinkes als am geeignetsten herausgestellt haben. Dieses Erz reducirt sich sehr schwer und ist dabei sehr leichtflüssig, wesshalb es eine schnelle Verhüttung verlangt. Wegen der Güte des daraus

---

[1]) Trainer, Chem. News 1867, Nr. 397, 25. Ztschr. des Ver. deutsch. Ing. 1867, 267. Wagn. Jahresber. 1867 145.

dargestellten Metalles wird sehr auf vollkommenes Ausbringen, ohne Rücksicht auf höhere Herstellungskosten, gesehen.

In Schlesien, woselbst man die Generatoren ebenfalls angewendet hat, werden die Oefen theilweise noch mit Unterwind betrieben. Oefen mit separirten Generatoren und Regeneratoren (System Siemens) haben in Belgien keinen Anklang gefunden, und wird von den betreffenden Technikern behauptet, diese Art der Heizung sei für das belgische Verfahren nicht anwendbar. Versuche, die auf der St. Leonard's-Hütte in Lüttich mit Anwendung des Regenerativsystems unter Benutzung gewöhnlicher Destillationsröhren gemacht worden sind, ergaben wegen Unregelmässigkeit des ganzen Betriebes ein negatives Resultat und ist man daselbst zu dem früheren Heizverfahren zurückgekehrt.

Anders jedoch verhält es sich bei den schlesischen Oefen, bei denen sich das Regenerativsystem sehr gut bewährt hat [1]). Oefen derart sind auf der Zinkhütte Birkengang bei Stolberg im Betriebe und liefern, nachdem die durch Erfahrung bedingten Verbesserungen angebracht sind, zufriedenstellende Resultate. Dieselben Oefen sollen auf der Hütte Münsterbusch neuerdings eingeführt werden. — Obgleich die Oefen in der Anlage theuer sind und eine Brennmaterialersparniss bei denselben nicht constatirt worden ist, so verdienen sie doch den Vorzug vor den gewöhnlichen Rostöfen, weil sie ein um 2 p. C. höheres Ausbringen an Metall gestatten. Während nämlich der Verlust in den gewöhnlichen Oefen 17 bis 18 p. C. beträgt, sinkt derselbe in den Regenerativöfen auf 15 bis 16 p. C. herab. — In diesen Oefen liegen zu beiden Seiten der Länge nach die Muffeln in zwei Reihen übereinander und zwar in jeder Reihe 18 Muffeln von circa 1·5 m Länge, so dass also jeder Ofen $4 \times 18 = 72$ Muffeln fasst. — Die Regeneratoren liegen unmittelbar unter dem Ofen, während der Generator ausserhalb der Hütte in einem besonderen überdachten Raume aufgestellt ist. Gas und Luft gelangen der Länge des Ofens nach, also der Muffelseite entlang in den Ofen und zwar in stündlicher Umkehrung, bald von der einen und bald von der anderen Seite, um abwechselnd die Muffelreihen zu heizen und dann durch die Regeneratoren zur Esse geführt zu werden. — Muffeln sowohl als Vorlagen haben die gewöhnliche Gestalt und unterscheiden sich von denen der älteren Oefen nicht.

In der Mitte zwischen den Generatoröfen und den mit Regenerativsystem versehenen Oefen stehen die von Boetius eingeführten Zinköfen, welche in Westfalen und Rheinland, so unter anderen auf den Zinkhütten zu Bergisch-Gladbach und Stolberg, Anwendung gefunden haben. Bei diesen Oefen liegt die Feuerung oder der Generator un-

---

[1]) Ueber Zinköfen mit Regenerativsystem siehe: Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1867, 362, 1870, 92. Wagn. Jahresber. 1867, 142, 1870, 142.

mittelbar unter dem Zinkofen; die zur Verbrennung der Generatorgase nothwendige Luft kann ohne Weiteres nicht zuströmen, sondern ist zuerst gezwungen, in dem stark erhitzten Mauerwerk zickzackförmig angelegte Canäle zu durchstreichen, wodurch sie vorgewärmt zu den Generatorgasen gelangt. Die Grösse der Oefen variirt; auf der Gladbacher Hütte haben sich solche mit 144 Muffeln gut bewährt, sie sollen bei vollständiger Ausnutzung des Brennmaterials eine Ersparniss von 30 p. C. an diesem ergeben, dabei soll die Reduction der Erze vollständig erfolgen und wegen der gleichmässigen Temperatur, die in ihnen herrscht, ein geringerer Verschleiss an Muffeln stattfinden.

Schon seit vielen Jahren sind in Amerika sowohl, als auch bei uns viele und kostspielige Versuche gemacht worden, dem ganzen Zinkgewinnungsverfahren eine andere Gestaltung zu geben, um dem immerhin noch sehr bedeutenden Verlust an Metall vorzubeugen, dann auch um die Productionskosten zu verringern. Leider haben diese Versuche zu keinem günstigen Resultate geführt und ist man immer zu dem alten Verfahren, so in Amerika zu dem belgischen System zurückgekehrt.

Vornehmlich sind es A. Müller und A. Leucauchez, Civilingenieure in Paris gewesen, die sich mit dieser Frage eingehend beschäftigt, und ihre Versuche in einer besonderen Brochüre niedergelegt haben [1]). Die von ihnen vorgeschlagene neue Methode sollte die directe Gewinnung des Zinks in einer fortlaufenden Operation bezwecken, zu welchem Ende sie sich eines Schacht- oder Hohofens von 14·3 m Höhe bedienten, der nach Art der gewöhnlichen Hohöfen oben beschickt und mit heisser Luft gespeist wurde. Die Reduction des Zinkoxydes erfolgte in directer Berührung mit dem Brennstoff und entwichen die Reductionsgase mit den Metalldämpfen durch Oeffnungen, welche in einer Höhe von 3·75 m über den Düsen angebracht waren, um alsdann in besonderen Condensationskammern niedergeschlagen zu werden. Die Sohle der letzteren war geneigt und endigte am tiefsten Punkte in einem Tiegel, in welchem sich das geschmolzene Zink ansammelte. Die aus den Condensatoren entweichenden Gase wurden auf bekannte Weise zur Erhitzung der Gebläseluft verwendet. Der obere Theil des Ofens und zwar in einer Höhe von 7·5 m war mit einem weiteren Mantel von feuerfesten Steinen umgeben, so dass dieser Theil einer stehenden Retorte glich, die, durch in den Zwischenraum geleitete Heizgase, bis zur Reductionstemperatur des Zinkoxydes erhitzt werden konnte, während der untere, aus feuerfestem Material bestehende 6·8 m hohe Theil des Schachtofens als Destillationsraum diente.

---

[1]) A. Müller u. A. Leucauchez, Nouvelle methode de Traitement au haut fourneau à cuve. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 324, 1863, 281. Wagn. Jahresb. 1862, 152, 1863, 178.

Accarain[1]) hat ebenfalls versucht, einen mit Condensationskammern verbundenen Cupolofen zur Zinkdestillation anzuwenden, jedoch gleichfalls, wie im vorhergehenden Falle, ohne Erfolg.

Von F. A. Thum[2]) ist im Jahre 1866 zu Bagilt in Northwales ein Zinkofen nach belgischem System eingeführt worden, bei dem die aus dem Destillationsraum entweichenden Feuergase durch Schlitze in den mit dem Zinkofen in directer Verbindung stehenden Röstofen gelangen, um auf der Sohle desselben die fein gemahlene und gesiebte Zinkblende unter Luftzufuhr abzurösten. Natürlich geht bei dieser Einrichtung die gebildete schweflige Säure gänzlich verloren.

Nach Ponsard[3]) endlich sollen die vorbereiteten Zinkerze auf einem geneigten Flammofenheerde mit Hilfe von reducirenden Flammengasen desoxydirt, und die auftretenden Zinkdämpfe in einem Condensator niedergeschlagen werden.

Zinkweiss. Die Darstellung des Zinkweisses aus metallischem Zink durch Verbrennen desselben geschieht auf die bekannte Weise und sind hervorragende Neuerungen nicht gemacht worden. Seit den letzten zehn Jahren jedoch hat man und zwar mit gutem Erfolge versucht, das Zinkoxyd direct aus den Erzen darzustellen.

Solche Methoden sind von W. J. Tayler[4]) und von G. Darlington[5]) mitgetheilt worden.

Danach wird das geröstete Erz, also Zinkoxyd, auf dem Roste eines Ofens, der zuerst mit Brennmaterial, Kohle oder Coke, beschickt ist, zum Glühen gebracht und dann unter den Rost, der durch Thüren von der Atmosphäre hermetisch abgeschlossen ist, ein Luftstrom geführt. Wenn das Zink anfängt zu verdampfen, leitet man die entweichenden Dämpfe, die bis jetzt einem Kamin zugeführt wurden, nach Condensationskammern, vorher aber noch durch ein Canalsystem, in welchem sie sehr stark unter Luftzutritt erhitzt werden, wodurch Kohletheilchen etc. vollständig verbrannt werden.

Im grossartigsten Maassstabe wird die Methode der Darstellung des Zinkweisses direct aus den Erzen, die sogenannte amerikanische Methode, zu Ougrée bei Lüttich angewendet und zwar mit grossem Vortheil nach vielfachen Verbesserungen in folgender Weise:

Die Oefen, welche hierbei in Gebrauch sind, haben eine Länge von 5 m und eine Breite von 1·4 m, die Sohle derselben wird aus

[1]) Accarain, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1862, 99. Wagn. Jahresber. 1862, 157. [2]) F. A. Thum, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1874, 278. Wagn. Jahresber. 1874, 170. [3]) Ponsard, Polyt. Centbl. 1873, 337. Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1872, 20. Wagn. Jahresber. 1873, 202. [4]) Tayler, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1862, 264. Genie industr. 1861, I, 20. Wagn. Jahresber. 1862, 323. [5]) Darlington, Dingl. pol. J. CLXIX, 455. Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1863, 396. Wagn. Jahresber. 1863, 361.

durchlöcherten gusseisernen Platten von 0·35 m Breite und 1 m Länge gebildet, welche auf 11 gusseisernen Trägern ruhen. Den vorstehenden Dimensionen entsprechend, wird die vollständig horizontale Sohle aus 20 Eisenplatten gebildet und theilt dieselbe den Ofen demgemäss in zwei Abtheilungen, welche beide mit hermetisch schliessenden Thüren versehen sind, die während des Betriebes geschlossen gehalten werden. Der Raum unter der durchlöcherten Sohle steht mit einer Windleitung in Verbindung, die durch einen Ventilator mit Luft gespeist wird.

Auf der Sohle des Ofens wird nun zunächst Coke mit Hilfe des Gebläses entzündet und auf die höchste Temperatur gebracht, dann der Wind abgesperrt und die Beschickung, aus Erz und feiner, magerer Kohle bestehend, auf die glühende Cokeschicht gegeben, worauf die Arbeitsthüren geschlossen und verschmiert werden, das Gebläse aber jetzt langsam angelassen wird, damit keine Kohletheile mitgerissen werden. Nach ungefähr einer Stunde beginnt die Reduction und Destillation des Zinks, da jedoch in diesem Stadium noch viele feine Kohletheilchen, sowie unreine Gase mit den Zinkdämpfen verflüchtigt werden, so lässt man diese Dämpfe durch ein Abzugsrohr in besondere Condensationsräume gehen, in denen sie sich zu einem grauen Zinkoxyd, dem Zinkgrau, verdichten. Eine gleiche Abzugsröhre, welche für das später sich entwickelnde reine weisse Zinkoxyd, das Zinkweiss angebracht ist und in besondere Condensatoren mündet, ist in diesem ersten Stadium der Destillation mit einer Platte aus feuerfestem Material geschlossen. Sobald das reine Zinkoxyd anfängt, sich zu verflüchtigen, wird der Zinkgraucondensator abgesperrt und die Gase und Zinkoxyddämpfe in den Zinkweisscondensator geleitet.

Bei dem Austritte des Zinkweisses aus dem Ofen wird, durch eine Abzweigung der Windleitung, demselben noch Luft zugeführt, damit etwa mitverflüchtigte, unverbrannte Zinkdämpfe noch nachträglich oxydirt werden.

Das gebildete Zinkweiss wird durch einen Ventilatorexhaustor, welcher ungefähr in der Mitte der Condensationsvorrichtungen angebracht ist, angesaugt und dasjenige, welches sich vor dem Exhaustor nicht condensirt hat, mit den Gasen weiter in Leinewandsäcke gedrückt, in denen sich alles Zinkweiss absetzt. Die Gase, aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehend, entweichen durch die Poren der Leinwandsäcke.

Die Condensationsapparate für das Zinkgrau bestehen aus ungefähr 80 m langen Blechröhren von 0·6 cm Durchmesser und 3 mm Wandstärke; dieselben laufen zickzackförmig auf und ab und können aus diesem Grunde an der unteren Spitze der beiden aufsteigenden Röhrentheile mit Hilfe eines angebrachten Schiebers sehr leicht und rasch in untergestellte Gefässe entleert werden. Das Zinkweiss bildet sich bei einer höheren Temperatur als das Zinkgrau und es sind daher die abzie-

henden Gase auch entsprechend heisser. Sie werden desshalb zuerst durch 80 m lange und 0·6 m weite Blechröhren geführt und gelangen alsdann in eine gemauerte, mit Scheidewänden versehene Kammer, worin dieselben abgekühlt und verdünnt werden, das Zinkweiss aber zum grössten Theil abgelagert wird. Aus der Kammer gelangen nun die noch Zinkweiss führenden Gase ebenfalls in Blechröhren von circa 60 m Länge und werden schliesslich von hier durch den Exhaustor in Leinewandsäcke gepresst, in denen sich das Zinkweiss vollständig absetzt.

Die Leinwandcondensatoren sind 80 m lang und haben einen Querschnitt von 1 m auf 0·5 m; sie steigen ebenfalls zickzackförmig auf und ab. — Zum Betriebe der Ventilatoren ist eine Dampfmaschine von 24 Pferdekraft in Anwendung, welche für 20 bis 24 Oefen ausreichend ist. — Der in dem Ofen vor sich gehende Process ist einfach und leicht verständlich. Das aufgegebene Erz liefert durch Reduction Zinkdämpfe, welche gleich darauf durch einen Ueberschuss von Luft zu Zinkoxyd oxydirt werden. Besondere Versuche haben gezeigt, dass das Zinkoxyd durch Kohlenoxyd ungemein leicht reducirt und bei Kupferschmelzhitze vollständig verflüchtigt wird; es ist demnach anzunehmen, dass auch bei dem Processe im Grossen das Kohlenoxyd das Hauptreductionsmittel ist.

Der Coke, welcher zur ersten Beschickung dient, ist von Nussgrösse; je gleichförmiger das Korn derselben ist, um so besser ist der Gang des Ofens. Früher hatte man noch ein drittes Abzugsrohr für den Rauch, der im Anfange in beträchtlicher Menge auftritt, angebracht und dasselbe mit einem Kamin verbunden; jetzt ist dieses entfernt und man lässt dafür die anfangs sich bildenden Verbrennungsproducte durch die geöffneten Thüren der Oefen entweichen.

Bei einem regelmässigen Betriebe des Ofens wird nach beendigter Operation die abdestillirte Beschickung herausgezogen und der Rost gehörig von der gebildeten Schlacke befreit, alsdann frischer Coke aufgetragen und später, gewöhnlich nach $^1/_2$ Stunde, die Erzbeschickung zugegeben. — Auf eine Ladung von 400 bis 450 Kg Erz, welches mit 50 p.C. feiner, magerer Kohle vermischt ist, werden circa 250 Kg Coke verbraucht. Die Dauer einer jeden Operation beträgt 8 Stunden, so dass pro 24 Stunden in jedem Ofen 1200 bis 1350 Kg Erz verarbeitet werden können. Die Windpressung entspricht 5·5 bis 6 cm Wasserdruck.

Wichtig für den ganzen Process ist die Beschaffenheit des Erzes. Dasselbe muss ein ganz bestimmtes Korn besitzen, damit die Reduction so rasch wie möglich vor sich gehen kann. Bei einer Dicke von 1·5 bis 2 mm wird dieses vollständig erreicht, und hat man dabei nicht zu befürchten, dass dasselbe durch die Oeffnungen der Platten fällt. — Es ist ferner nothwendig, dass das Erz einen geringen, 5 p.C. nicht über-

steigenden, Wassergehalt besitzt, im anderen Falle würden die Wasserdämpfe den Ofen sehr empfindlich abkühlen und die Condensatoren verunreinigen. Alle bis jetzt gemachten Beobachtungen haben ergeben, dass nicht calcinirter Galmei sich besser zu diesem Processe eignet, als calcinirter.

Ferner muss darauf geachtet werden, dass die Beschickung auf der Sohle nicht zusammenschmilzt und eine Kruste bildet, wodurch der ganze Gang der Operation unregelmässig verlaufen würde. Im Uebrigen ist die Bedienung der Oefen und der damit verbundenen Apparate sehr einfach und sicher und bedarf keiner besonderen Ausbildung der Arbeiter.

Zinkoxyd- resp. Zinkgewinnung auf nassem Wege. Methoden, Zinkoxyd auf nassem Wege darzustellen, sei es, um solches als Anstrichfarbe zu benutzen oder auf Zink zu verhütten, sind von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht worden; sie haben jedoch bis jetzt keinen praktischen Erfolg gehabt.

Um die schwer zu röstende schwarze Blende, welche wegen ihres Eisengehaltes die Destillationsgefässe zerfrisst, zu benutzen, sind nach Carnot[1]) in Freiburg Versuche gemacht worden, wonach diese Blende im abgerösteten Zustande mit verdünnter Salzsäure extrahirt, die Lösung mit Kalkmilch gefällt, und das erhaltene Zinkoxyd wie gewöhnlich weiter verarbeitet wurde. In gleichem Sinne ist von O. Jungkann[2]) das Chlorcalcium und der Tachhydrit, sowie von Rube[3]) die schweflige Säure zur Extraction der ärmeren schlesischen Galmeie und der gerösteten Blende in Vorschlag gebracht worden. — Auch auf der Vieille Montagne sowie auf den Stolberger Werken hat man versucht, arme Galmeierze durch Tachhydrit oder Chlorcalcium zu extrahiren und das gebildete Chlorzink durch Kalkmilch zu fällen, allein die Lösung des Galmeies und die spätere Zersetzung des Chlorzinks erfolgten so langsam und so unvollständig, dass dieser Weg Zinkoxyd darzustellen wohl nicht weiter zu verfolgen ist. Abgesehen von den Unvollkommenheiten des Verfahrens, besitzt das auf nassem Wege dargestellte Zinkoxyd, welches in diesem Falle als Anstrichfarbe benutzt werden sollte, einen Aggregatzustand, der es zu diesem Zwecke nicht besonders empfiehlt; es nimmt nämlich sehr viel Oel an und deckt schlecht.

Eine sehr interessante Aufbereitung von gemahlener Blende, welche so bedeutende Mengen von kohlensaurem Kalk enthält, dass sie ohne Weiteres weder geröstet werden noch sonstige Verwendung finden kann, ist seit mehreren Jahren in der chemischen Fabrik Rhenania

---

[1]) Carnot, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1865, 422. Wagn. Jahresber. 1865, 197. [2]) O. Jungkann, Chem. News 1869, Nr. 494 u. 250. Dingl. pol. J. CXLII, 260. [3]) Rube, Originalabhandlung. Wagn. Jahresber. 1867, 139.

eingeführt. Man benutzt daselbst die aus den Chlorentwickelern abgelassenen sauren Manganlaugen zum Auflösen des kohlensauren Kalkes in der Blende, indem man letztere schaufelweise in die Laugen so lange einträgt, als noch Aufbrausen erfolgt. Die resultirende kalkfreie Blende, welche dadurch von 8 p. C. Schwefelzink auf 40 p. C. angereichert ist, wird getrocknet und auf beschriebene Weise geröstet.

Ueber die Zugutemachung zinkischer Nebenproducte und Abfälle hat Jöckel[1]) Mittheilungen gemacht. Nach diesem sollen die betreffenden Zinkverbindungen in Salzsäure gelöst und aus der Lösung entweder das Chlorzink durch Abdampfen, oder Zinkoxyd durch Zusatz von Kalk gewonnen werden. In gleichem Sinne liegen Angaben von W. H. Chandler[2]) vor, nach denen eisenhaltiges Zink von dem Eisen dadurch befreit wird, dass dasselbe in eisernen Kesseln geschmolzen, bis nahe zur Destillationstemperatur erhitzt und hierauf langsam erkalten gelassen wird. Während der Abkühlung scheidet sich dann eine Legirung, bestehend aus 90·5 Zink und 9·5 Eisen, krystallinisch aus, welche ausgeschöpft wird. Auf dieselbe Weise wird das Zink vom Blei befreit.

Zinkstaub, welcher in grossen Mengen bei der Destillation des Zinkes erhalten wird, findet als Reductionsmittel besonders in der Indigofärberei[3]) eine ausgedehnte Anwendung und ist von Schwarz[4]) und Liecke[5]) als eine vorzügliche Anstrichfarbe für Eisen empfohlen worden.

Kohlensaures Zink als Anstrichfarbe soll nach T. Rovan[6]) aus einem löslichen Zinksalze und kohlensaurer alkalischer Erde unter Mitwirkung von Wärme und Druck erhalten werden. Dasselbe Präparat stellen Daudenart und Verbert[7]) durch Behandlung des Chlorzinks mit Magnesia und Kohlensäure dar.

---

1) Jöckel, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1862, 305. Wagn. Jahresber. 1862, 157. 2) W. H. Chandler, Chem. News 1860, XX, 175. Dingl. pol. J. CXCIV, 238. Wagn. Jahresber. 1870, 146. 3) Wagn. Jahresber. 1861, 577; 1866, 590; 1868, 629. 4) Schwarz, Wagn. Jahresber. 1864, 606. 5) Liecke, Wagn. Jahresber. 1867, 45. Polyt. Centralbl. 1867, 133. 6) T. Rovan, Ber. Chem. Gesellsch. 1872, 1063. Wagn. Jahresber. 1873, 397. 7) Daudenart u. Verbert, Bull. soc. chim. 1874, 21, Nr. 6, 286. Wagn. Jahresber. 1874, 478.

Statistisches über die Production an Zink in Europa[1].

Es wurden producirt im Jahre 1866 120 000 Tonnen, 1867 124 000 Tonnen, 1868 139 000 Tonnen.

	1869.	1870.	1871.	1872.	1873.
Schlesien	37 600	36 500	30 000		32 000
Eschweiler	3 700	3 800	4 000		4 300
Stolberg	7 600	7 000	7 000	56 000	8 000
Gladbach	3 900	3 500	2 500		3 700
Iserlohn	4 500	3 500	3 000		3 000
Nouvelle Montagne	2 400	2 500	2 500		2 400
Vieille Montagne	43 000	42 000	40 000	46 000	40 000
Austro Belge	5 000	6 000	4 000		4 000
de Lamine	5 000	5 000	4 000		4 000
Asturienne	2 700	3 000	3 000	4 500	5 000
England	20 000	18 000	15 000	15 000	12 000
Oesterreich	1 500	1 000	1 000	3 000	2 000
Polen	1 000	1 000	1 000		4 000
Frankreich	3 000	2 000	2 000	4 500	5 000
Tonnen	140 000	134 800	119 000	129 000	124 500

Die Production betrug in Amerika (in den Vereinigten Staaten) im Jahre 1873 7000 Tonnen Rohzink und 3000 Tonnen Walzzink, welches direct in den Hütten dargestellt wurde, ausserdem noch den Bedarf für circa 6000 Tonnen Zinkweiss.

Die Production ist in Schlesien und England im Allgemeinen im Abnehmen begriffen, dagegen in Frankreich sehr im Zunehmen.

In den rheinisch-westfälischen Districten sowie in Belgien nimmt die Production eher zu als ab, dieselbe variirt jedoch sehr in Amerika, so dass daselbst in kurz aufeinander folgenden Zeiten einmal sehr viel und dann wieder nur ganz wenig Zink producirt wird.

Die Production an Galmei betrug in Sardinien im Jahre 1873 73 200 Tonnen calcinirten Galmeis und 18 500 Tonnen rohen Galmeikleins, ausserdem noch 700 Tonnen bleiglanzhaltigen Galmeis.

---

[1]) Nach Angaben des Hrn. Landsberg, Generaldirectors der Stolberger Gesellschaft.

Cadmium.

Die Darstellung von Cadmium scheint in Deutschland fast ganz aufgegeben zu sein, wenigstens wird in den rheinisch-westfälischen Hütten dieses Metall nicht mehr gewonnen. Nach Städler[1]) wird es in Belgien zu Engis aus dem Zinkstaub, welcher bei der Verhüttung gerösteter Blende erhalten wird, durch wiederholte Destillation dargestellt. Man gewinnt daselbst jährlich 110 Kg Cadmium erster Qualität und je 50 Kg zweiter und dritter Qualität, entsprechend fünfundsiebenzig- und vierzigprocentigem reinen Cadmium. In ganz Preussen sollen nach derselben Quelle jährlich nur etwa 100 Kg Cadmium dargestellt werden.

Abel[2]) hat das Cadmium zu verschiedenen Legirungen empfohlen. Cadmiumamalgam wird von den Zahnärzten als Zahnkitt benutzt. (Vergl. S. 892.) Schwefelcadmium, welches in der Schering'schen Fabrik in Berlin dargestellt wird, ist zum Gelbfärben der Toilettenseifen empfohlen worden, und wird von diesem Etablissement in neuester Zeit sorgfältig mit Oel abgerieben als Schwefelcadmium *en pâte* in den Handel gebracht[3]).

Auszeichnungen für Zinkpräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Oesterreich.

Larisch-Mönnich, Eugen Graf	*Peterswalde bei Mährisch-Ostrau (Schlesien)*	[33]	Zinkweiss.
Löbbeck'sche Zinkweissfabrik in Niedzieliska	*Niedzieliska (Galizien)*	[74]	Zinkweiss.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

Zinkweissfabrik, Lossener	*Lossen (Schlesien, Preussen)*	[280]	Zinkfarben.

Die Auszeichnungen für Zink- und Cadmiumerze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen der Metalle aus denselben sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

---

[1]) Städler, J. f. prakt. Chem. XCI, 359. Dingl. pol. J. CLXXIII, 286. Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1864, 368. Wagn. Jahresber. 1864, 132. [2]) Abel, Chem. News 1871, Nr. 612, 86. Wagn. Jahresber. 1871, 356, 1873, 396. Deutsche Industrieztg. 1871, 156. Dingl. pol. J. CCIX, 315.

Blei.

Von C. Rammelsberg,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Bleihüttenprocesse im Allgemeinen. Es sind bekanntlich zwei principiell verschiedene Methoden, durch welche der Bleiglanz zu Gute gemacht wird: der Röstprocess und die Niederschlagsarbeit, von denen jener in Flammöfen, diese in Schachtöfen zur Ausführung gelangt. Die Art und Weise, wie das Erz vorkommt, bestimmt in erster Linie die Wahl der einen oder anderen Methode. Die Bleiglanzlager in sedimentären Gesteinen, namentlich in dem Kalkstein der devonischen, silurischen und Triasbildungen sind dadurch ausgezeichnet, dass auf ihnen, neben den secundären Producten, welche dem Bleiglanz ihr Entstehen verdanken, wie Weissbleierz, Bleivitriol, Gelbbleierz und andere, von anderweitigen Erzen in der Regel nur Zinkerze (Galmei) und Brauneisenstein angetroffen werden. Der Bleiglanz ist verhältnissmässig rein, wenigstens frei von Kupfererzen, und dasselbe gilt von dem merkwürdigen Vorkommen des Bleiglanzes im bunten Sandstein, wie z. B. am Nordrande der Eifel. Da es durch Aufbereitungsarbeiten gelingt, den Bleiglanz von seinen Begleitern, welche in diesem Fall fast ausschliesslich oxydirte Körper sind (Kalkstein, Quarz, Zink- und Eisenerze), gut zu scheiden, so hat man es bei der Verhüttung des Bleiglanzes von dem erwähnten Vorkommen mit einem verhältnissmässig reinen Material zu thun, und für dieses allein eignet sich der Röstprocess im Flammofen.

Allein der Bleiglanz findet sich auch auf Gängen in den älteren krystallinischen Gesteinen, in den krystallinischen Schiefern und in den paläozoischen Bildungen. Diese Gänge führen ausserdem eine grössere oder geringere Zahl anderer Erze, insbesondere Schwefelkies, Arsenikkies, Zinkblende, Bournonit, Fahlerz, Kupferkies, auch wohl eigentliche Silbererze, und die Gangarten bestehen aus Quarz, Kalk-

spath, Schwerspath, Flussspath und Spatheisenstein. Nach erfolgter Förderung der Erzmasse sucht man allerdings durch Handscheidung eine gewisse Sonderung namentlich der Blei- und Kupfererze zu bewirken, hat es jedoch, nachdem die Erze aufbereitet und dadurch von dem tauben Gestein und den Gangarten so ziemlich befreit sind, immer mit einem Gemenge zu thun, in welchem die Sulfide von Blei, Eisen, Kupfer und Zink die Hauptrolle spielen. Erze dieser Art, selbst wenn sie überwiegend aus Bleiglanz bestehen, lassen sich durch den Röstprocess im Flammofen nicht zu Gute machen; für sie ist allein die Niederschlagsarbeit die passende Methode.

Der Flammofenprocess besteht in einer partiellen Röstung des Bleiglanzes, wodurch sich Bleioxyd und Bleisulfat bilden, welche in der zweiten Periode der Arbeit unter dem Einfluss einer verstärkten Hitze, welche bis zum Schmelzen der Masse gesteigert wird, durch ihre Reaction auf den unzersetzten Bleiglanz die Reduction des Bleies zur Folge haben. Bei richtiger Leitung des Processes werden die Rückstände auf dem Herd nicht bedeutend sein, und sollte die erste oder Röstperiode sich zu weit ausgedehnt haben, so pflegt man durch ein Aufgeben von Kohle den Ueberschuss des oxydirten Antheils zu beseitigen. Offenbar kann es keine einfachere Methode der Bleigewinnung aus dem Bleiglanz geben, falls derselbe fremde Schwefelmetalle nicht enthält.

In England scheint der Flammofenbetrieb für die Verhüttung des Bleiglanzes schon ziemlich alten Datums zu sein, während seine Einführung in Deutschland erst den letzten Decennien angehört. Wir besitzen über das englische Verfahren ausführliche Mittheilungen von Percy, in dessen *Metallurgy of lead*. London 1870 [1]), und es ist als Muster die Hütte von Bagillt bei Holywell in Flintshire aufgestellt. Aus den mitgetheilten analytischen Daten folgt jedoch, dass in dem Ofen nur 80 bis 86 p. C. des Bleies ausgebracht werden, da die über dem reducirten Blei befindliche Masse (*grey slag*) noch 53 p. C. Blei als Oxyd und Silicat enthält. Dies erscheint als eine grosse Unvollkommenheit des Verfahrens und man fragt natürlich: Weshalb wird die Oxydationsperiode soweit ausgedehnt, und weshalb wendet man keinen reducirenden Zuschlag, rohes Erz oder Kohle an, um wenigstens einen Theil der Oxydationsproducte zu zersetzen?

Am vollkommensten erscheint der Process zu Bleiberg in Kärnthen, wo in allerdings weit kleineren Oefen 96 p. C. des Bleies ausgebracht werden.

Auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Oberschlesien, woselbst

[1]) Als dritten Band von Percy's Metallurgie, übersetzt und bearbeitet von C. Rammelsberg. Braunschweig 1872.

der Flammofenprocess seit zehn Jahren eingeführt ist, enthalten die Rückstände 40 p. C. Blei und das Bleiausbringen stellt sich auf 87·5 p. C.

Von grosser Bedeutung sind in neuerer Zeit die Bleiwerke der Rheinprovinz geworden, welche zum Theil den im bunten Sandstein eingesprengten Bleiglanz der Eifel verhütten und im Jahre 1868 39 753 650 Kg Erze zu Gute machten, denn der Bleiberg von Commern hat allein mehr als 22 Mill. davon geliefert. Auf den Hütten von Mechernich und Münsterbusch bei Stolberg werden die Erzschliche auf dem 30 m langen Herd eines und desselben Flammofens, nachdem sie die Röstperiode durchlaufen haben, zum vollkommenen Schmelzen gebracht, und das Product, eine braune glasige Masse, wird sodann abgestochen. Dieselbe enthält noch etwa 1 p. C. Schwefel, entsprechend 7 bis 8 p. C. Bleiglanz und wird über Schachtöfen verschmolzen, indem man sie mit 50 p. C. Eisenfrischschlacken und 50 p. C. Kalkstein beschickt. Die Producte sind Blei, Bleistein und Schlacken, von denen jener, da er etwa 10 p. C. Blei enthält, wiederholt geröstet und geschmolzen wird, bis der Bleigehalt des zuletzt fallenden Steins nur noch 2 p. C. beträgt.

Dieses Verfahren ist durch die wesentliche Beimengung von Quarzsubstanz in dem Erzschlich bedingt, in Folge dessen auf dem Herd des Ofens ein leicht schmelzbares Bleisilicat entsteht. Offenbar wirkt die Kieselsäure sehr kräftig zur Entfernung des Schwefels. Die Zersetzung dieses Bleisilicats durch basische Schlacken, durch die Oxyde des Eisens und durch Kalk unter Mitwirkung der Ofengase ist leicht zu verstehen.

Die Niederschlagsarbeit. Das Princip dieses Verfahrens ist bekanntlich die Zerlegung des Schwefelbleies durch Eisen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass die Zerlegung niemals vollständig ist, und Versuche von Nolte ergaben, dass im günstigsten Fall $^{11}/_{12}$ des Bleies erhalten werden, so dass in jedem Fall die weitere Verhüttung des Bleisteins ein wesentlicher Theil des Processes ist.

In seinen Hauptpunkten ist derselbe lange Zeit unverändert geblieben. In neuerer Zeit hat man indessen sowohl das Verfahren selbst als auch die Construction der Oefen ganz wesentlich modificirt, wovon der Oberharz wohl das interessanteste Beispiel liefert.

Der alte und mit Recht berühmte Bergbau des Harzes fördert Bleiglanz, dessen Gangvorkommen die Gegenwart von Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, Fahlerz, Bournonit etc. bedingt, so dass ausser dem Silbergehalt Kupfer, Zink, Antimon eine gewisse Rolle spielen. Seit langer Zeit wurden die Erze in Schachtöfen (Hohöfen) dem Schlichschmelzen unterworfen, der dabei fallende Stein wurde wiederholt geröstet und geschmolzen, bis er nach Abscheidung eines Theils Blei so reich an Kupfer erschien, dass er als Kupferstein in die sogenannte

Kupferarbeit ging. Man hatte dieses Verfahren als sehr vortheilhaft für das Silberausbringen erkannt, wusste jedoch, dass 8 bis 9 p.C. Blei verloren gingen, obwohl die Oefen mit dunkler Gicht arbeiteten, denn ausser dem verschlackten Theil wurde viel Blei verflüchtigt.

Versuche, Flammöfen einzuführen, waren misslungen, weil die Massen wegen des vorhandenen Quarzes, des Spatheisensteins und anderer Begleiter zum Sintern und Schmelzen sehr geneigt waren, wodurch das Rösten auf dem Herd zur Unmöglichkeit wurde.

Man kehrte also wieder zum Schachtofenbetrieb zurück und vermied den Zusatz metallischen Eisens dadurch, dass man die eisenreichen Unterharzer Schlacken statt dessen verwandte, welche mehr als 50 p.C. Eisen enthalten und beim Verschmelzen an sich eine Art Roheisen liefern, wobei ihr Kupfergehalt überdies sich verwerthen liess.

Fast zu gleicher Zeit wurden Versuche gemacht, das Schmelzen in den von Rachette construirten Oefen durchzuführen. Ein solcher Ofen, länglich-viereckig, an den Längsseiten nach oben sich erweiternd und an jeder derselben mit fünf Wasserformen versehen, wurde nach Art eines Eisenhohofens gichtenweise beschickt. Der Erfolg war ein sehr günstiger, das Bleiausbringen stieg auf 92 p.C., während der Stein nur 8 p.C., die Schlacke nur 0·2 p.C. Blei enthielten. Demzufolge wurde dies Verfahren seit 1867 auf den Hütten von Clausthal, Altenau und Lautenthal eingeführt [1]).

Der Rachette-Ofen hat aber für den Betrieb seine Mängel, welche besonders in der Form des Schachtdurchschnitts liegen, in dessen Ecken die Temperatur nicht hoch genug steigt. Es war daher eine wesentliche Verbesserung, als auf den Vorschlag von Kast runde Oefen mit vier oder fünf Formen eingeführt wurden, welche mit den Rachette-Oefen den nach oben sich erweiternden Schachtdurchschnitt gemein haben, was ein langsameres Aufsteigen des Gases bedingt. Da auch bei ihnen die Gicht vollkommen kalt bleibt, so bildet sich nur sehr wenig Flugstaub und der Bleiverlust durch Verflüchtigung ist auf ein Minimum reducirt.

An Stelle der Unterharzer Kupferschlacken hat man später gerösteten Stein benutzt. Die Zusammensetzung der bei dem ganzen Process fallenden Steine und Schlacken scheint von derjenigen der früheren Producte nicht wesentlich verschieden zu sein, nur fällt der Stein jetzt bleiärmer aus. Dagegen zeigt das Hauptproduct, das Werkblei, gegen früher einen grösseren Gehalt an Kupfer, einen geringeren an Antimon. Durch die jetzt eingeführte Zinkentsilberung wird indessen das Kupfer fast vollständig aus dem Blei abgeschieden.

[1]) S. Percy's Metallurgie, deutsche Bearbeitung III, 253, 358.

Die Entsilberung des Bleies. Wie bekannt, entstammt ein grosser Theil des Silbers nicht sowohl eigentlichen Silbererzen, als vielmehr silberhaltigem Bleiglanz, so dass die Scheidung beider Metalle ein wichtiger metallurgischer Process ist. Diese Scheidung erfolgt seit Jahrhunderten durch das Abtreiben, einen oxydirenden Schmelzprocess, welcher das Blei in Oxyd, Bleiglätte, verwandelt und in Deutschland auf festen Herden unter einer beweglichen Haube, in England auf einem beweglichen Herde (Test) ausgeführt wird.

In der Regel ist das aus den Schmelzprocessen resultirende silberhaltige Blei (Werkblei) arm an Silber. So enthält dasjenige der Oberharzer Hütten 1·4 bis 1·7 Tausendtheile Silber. Das Abtreiben armer Werke, welche man in einem Armtreiben zuvörderst concentrirt, bevor man das Product mehrerer solcher Arbeiten vollends abtreibt, giebt zu einem bedeutenden Verlust an Blei und Silber Anlass, und ist deshalb bei sehr armen Bleien überhaupt nicht ausführbar. Die Grenze ist etwa $^1/_4$ Tausendtheil Silber.

Es sind nun fast vierzig Jahre verflossen, seit Hugh Lee Pattinson auf einen neuen Weg geleitet wurde, um geringe Silbermengen in einer kleineren Bleimenge zu concentriren und dadurch ihre Scheidung ökonomisch möglich zu machen. Es ist dies das Krystallisationsverfahren, nach seinem Erfinder das Pattinsoniren genannt. Wie bekannt, beruht dieses interessante Verfahren darauf, dass bei langsamer Abkühlung grösserer Mengen geschmolzenen silberhaltigen Bleies sich Krystalle bilden, welche silberärmer als das ursprüngliche Blei sind, so dass der flüssige Theil im Verhältniss silberreicher wird. Durch Ausschöpfen der Krystalle, Einschmelzen und wiederholte Krystallisation, so lange eine solche eintritt, gelangt man schliesslich zu fast entsilbertem Blei, gleichwie dasselbe Verfahren, auf die flüssigen Antheile angewandt, schliesslich zu einem Reichblei führt, welches dem Abtreiben mit Vortheil unterworfen werden kann. Pattinson's Methode verbreitete sich von England aus rasch über den Continent und hat mehrfache theoretische Discussionen des zu Grunde liegenden Princips hervorgerufen, der Erscheinung nämlich, dass silberärmeres Blei einen höheren Erstarrungspunkt hat als silberreicheres, ohne jedoch eine genügende Erklärung zu liefern.

Pattinson's Concentrationsmethode ist heutzutage an vielen Orten wieder aufgegeben, nicht wegen ihrer Mängel, sondern weil inzwischen ein anderes Verfahren sich als vortheilhafter erwies. Dies ist die Zinkentsilberung, welche im Jahre 1842 von Karsten aufgefunden wurde. Der berühmte deutsche Metallurg überzeugte sich, dass silberhaltiges Blei durch Zink fast vollständig entsilbert wird. Bekanntlich schmelzen Blei und Zink nicht in jedem Verhältniss zusammen, sondern geben zur Bildung von zwei Legirungen Anlass, eines bleihaltigen Zinks und eines zinkhaltigen Bleies, in denen das Blei resp. Zink höch-

stens 2 p.C. beträgt. Karsten suchte beide Legirungen, von denen die specifisch leichtere, das bleihaltige Zink, das Silber aufgenommen hat, mechanisch zu trennen, stiess jedoch auf Schwierigkeiten und so kam das Verfahren im Grossen nicht zur Anwendung. Zehn Jahre später, als das gleiche Princip in England patentirt wurde, nahm Karsten seine Versuche wieder auf und überzeugte sich, dass die Entsilberung von Blei bei einem Gehalt bis zu 1·4 Tausendtheilen fast vollständig sei und durch 1·5 p.C. Zink vom Gewicht des Bleies erfolge. Dennoch gelang es nicht, die beiden Legirungen, das silberhaltige Zink und das entsilberte zinkhaltig gewordene Blei genügend zu trennen und das Blei vom Zink zu befreien, so dass die Methode vorläufig im Grossen nicht zur Ausführung kam, um so weniger, als das Pattinsoniren bald auch bei uns die Aufmerksamkeit davon abzog.

In England hatte nämlich A. Parkes seit 1850, wahrscheinlich unbekannt mit Karsten's Entdeckung, das nämliche Princip sich patentiren lassen, und Percy beschreibt [1]) die Bleientsilberung durch Zink, so wie sie im Jahre 1859 auf den Llanelly Lead Works betrieben wurde. Das silberhaltige Zink schöpfte man mittelst eines durchlöcherten Löffels, nachdem es fest geworden, von der Oberfläche des noch flüssigen Bleies ab, saigerte durch passendes Erhitzen einen Theil des darin enthaltenen Bleies ab und destillirte die Rückstände mit Kalk und Kohle in Röhren nach belgischer Methode, um das Zink zu scheiden.

Schon hier sieht man, dass dasjenige, was als silberhaltiger Zinkschaum von der flüssigen Bleimasse abgeschöpft wird, nicht sowohl aus der Silber-Zinklegirung besteht, sondern ein Gemenge derselben mit einer grossen Menge Blei darstellt, da selbst nach dem Absaigern noch 40 bis 50 p.C. Blei darin enthalten sein sollen und wegen der Unfähigkeit des Bleies, mehr als einige Procente Zink aufzulösen, sowie auch umgekehrt des Zinks, sich mit grösseren Mengen Blei zu legiren, das Ganze offenbar ein mechanisches Gemenge sein muss.

Das entsilberte Blei wurde bei starker Hitze wiederholt abgeschäumt und schliesslich gepolt. Nach Percy wäre es dann frei von Zink und enthielte nur 0·1 Tausendtheile Silber.

Es ist nicht bekannt, ob das Verfahren in England vervollkommnet worden, dagegen sehen wir seit der Mitte der sechziger Jahre auf mehreren linksrheinischen Hütten (Call, Commern) und auf dem Oberharz das lebhafte Bestreben, die Entsilberung durch Zink zu verbessern. Zu Braubach a. Rh. schmolz man die Silber-Zink-Bleilegirung, nachdem sie gesaigert worden, mit Chlorblei, um flüchtiges Chlorzink zu bilden und so das Zink zu beseitigen [2]); zu Call wurden nach der Mittheilung von Bergholz [3]) die gesaigerte und dabei oxydirte Legirung

[1]) A. a. O. S. 96. Vergl. auch Gurlt, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1854, Nro. 1. [2]) Gruner, Ann. Min. [6] XIII, 325. [3]) Bergholz, Ztschr. f. d. pr.B.-H.-S.-Wesen XVI, 268.

mit Salzsäure behandelt und die abgedampfte Masse mit frischer Legirung eingeschmolzen, wobei Zink und Chlorblei gleichfalls sich umsetzen, während man das entsilberte Blei, um es vom Zink zu befreien, mit schwefelsaurem Blei und Kochsalz umschmolz und es schliesslich polte [1]. Auch Kochsalz allein ist zum Entzinken des Bleies (zu Commern) versucht worden. Auf Clausthaler Hütte bediente man sich in gleicher Absicht der Stassfurter Abraumsalze, zugleich ersetzte man das Saigern der silberhaltigen Legirung durch Umschmelzen und Ablassen der unteren schwereren Bleilegirung in einen tiefer stehenden Kessel und verschmolz die obere Zinklegirung im Schachtofen mit Eisenfrischschlacken auf Werkblei.

In ein neues Stadium trat die Entsilberung des Bleies durch Zink, seit Cordurié in Toulouse gegen Ende des Jahres 1866 in England ein Patent nahm, welches sich auf die Anwendung überhitzter Wasserdämpfe zur Scheidung beider Metalle bezog. Aus älteren Versuchen von Regnault [2] wusste man, dass Zink das Wasser bei mässigem Rothglühen, Blei jedoch erst in der Weissglühhitze zersetzt, und hierauf gründete sich Cordurié's Vorschlag. Wie derselbe sowohl zum Entzinken des Armbleies, als auch zur Beseitigung des Zinks aus dem silberhaltigen Zinkblei auf den Rothschild'schen Werken zu Havre ausgeführt wurde, haben Gruner [3], besonders aber Bräuning und Wedding [4] detaillirt beschrieben, und die Letzteren haben zugleich die auf dem Oberharz und zu Tarnowitz erlangten Erfahrungen über die Anwendung des Wasserdampfs mitgetheilt. Die Behandlung des Armbleies mit Salzen hatte man am Harz aufgegeben, weil man durch Polen in starker Hitze das Zink besser entfernen konnte, und das Umschmelzen des silberhaltigen Zinkbleies im Schachtofen mit Bleiglätte, um das Zink zu oxydiren und zu verschlacken, scheiterte an der Strengflüssigkeit der Beschickung und dem Silberverlust. Deshalb versuchte man auch bei uns sehr bald die Anwendung des Wasserdampfs und hat das Verfahren seither so verbessert, dass es jetzt ausschliesslich benutzt wird [5]. Nachdem das silberhaltige Blei eingeschmolzen, das Zink eingetragen und die Bildung des silberhaltigen (bleireichen) Zinkschaums sowie seine Abscheidung an der Oberfläche erfolgt ist, wird das Armblei abgelassen. Jedes dieser Producte wird in geschlossenen Kesseln zum Rothglühen gebracht, worauf man überhitzten Wasserdampf in die glühende Masse eintreten lässt, welcher vom Zink zerlegt wird, so dass Wasserstoffgas und Zinkoxyd entstehen. Letzteres wird durch den Dampfstrom in Condensationsräume geführt und als Farbematerial verwerthet. Das silberhaltige Product wird abgetrieben, wobei man

---

[1] Vergl. auch Zeiller und Henry in Ann. Min. [6] 17, 447. [2] Regnault, Ann. Chim. Phys. LXII, 363. [3] Gruner, Ann. Min. [6]. XIII, 395. [4] Bräuning u. Wedding, Preuss. Zeitschr. XVII, 231 (S. Percy, S. 107). [5] S. Percy, S. 111 u. 351.

zugleich die als Zwischenproduct beim Zusammenschmelzen von Blei und Zink sich bildenden zink- und bleioxydreichen Massen hinzufügt (eintränkt).

Auf dem Oberharz ist der Process jetzt auf Lautenthaler Hütte concentrirt. Nach einer Analyse des Verfassers bestand der dort gewonnene „Zinkschaum“ aus

Blei	91·05
Zink	5·21
Kupfer	3·50
Silber	0·238
	100

Da die Erfahrung gelehrt hat, dass Gold und Kupfer sich leichter und daher früher mit Zink legiren, als Silber, so behandelt man das Blei zuerst mit einer geringeren Menge (0·16 p. C.) Zink, und erhält so einen für sich zu verarbeitenden „Kupferschaum“, in welchem der Goldgehalt sich ganz, der Kupfergehalt grossentheils ansammelt. In einer Probe dieses Kupferschaums fand der Verfasser

Blei	89·46
Zink	5·78
Kupfer	4·52
Silber.	0·243
	100

Beschaffenheit des Kaufbleies. Das in den Handel kommende Blei ist begreiflich niemals chemisch rein; Antimon, Kupfer und Eisen fehlen wohl niemals, Zink, Nickel, Wismuth sind oft vorhanden, während der geringe Rückhalt an Silber, welcher meist zwischen 1 Thl. in 200 000 Thln. Blei (0·005 Tausendtheilen) und 1 Thl. in 40 000 Thln. Blei (0·025 Tausendtheilen) liegt, nicht weiter in Betracht kommt. Es ist bekannt, dass die Weichheit des Bleies durch die genannten Elemente namentlich aber durch Antimon, Zink und Wismuth beeinträchtigt wird. Seit der Einführung des Raffinirens und Polens, namentlich aber seitdem das entsilberte Blei in der Glühhitze mit Wasserdämpfen behandelt wird, hat die Reinheit des Kaufbleies, und somit seine Anwendbarkeit, sehr wesentlich zugenommen. Man ersieht dies recht deutlich aus dem Oberharzer Blei, dessen erste Qualität (raffinirtes Harzblei) jetzt ganz vorzüglich ist. In dem von Lautenthaler Hütte (1870) sind nach Hampe enthalten:

Antimon	0·0057	p. C.
Kupfer	0·0014	"
Eisen	0·0023	"
Zink	0·0008	"
Nickel	0·0007	"
Wismuth	0·0055	"

oder

1	Thl.	Antimon	in	17 544	Thln. Blei
1	"	Wismuth	"	18 181	" "
1	"	Eisen	"	43 478	" "
1	"	Kupfer	"	71 428	" "
1	"	Zink	"	125 000	" "
1	"	Nickel	"	142 857	" "

Eine Zusammenstellung des Gehalts käuflicher Bleisorten findet sich in Percy's Metallurgie (deutsche Bearbeitung) S. 332. Fresenius[1]) und Hampe[2]) haben sich um die Analyse des Bleies besondere Verdienste erworben. Nach Bannow und Krämer[3]) finden sich bisweilen auch Cadmium und Schwefel (bis 0·002 p. C.) im Blei. Die Verfasser theilen überdies werthvolle Beiträge zur Kenntniss der im Blei vorkommenden Stoffe mit.

Auf der Wiener Ausstellung waren die Resultate der Bleientsilberung in ausgezeichneter Art dargelegt durch die Producte der königl. preussischen Hütten des Oberharzes (Clausthal, Lautenthal) und der Friedrichshütte bei Tarnowitz; ferner der Freiberger Hütten, der Emser Blei- und Silberwerke, des Mechernicher Bergwerks-Actienvereins, der Stolberger und der Rheinisch-Nassauischen Gesellschaft, der Hütte von Call (Herbst & Co.).

Verhalten des Bleies gegen Wasser. Auch in den letzten Jahren wurde die Frage, ob Wasser in bleiernen Leitungsröhren bleihaltig werde, vielfach erörtert. Im Allgemeinen stimmen die Erfahrungen darin überein, dass selbst sehr geringe Mengen von Salzen der Löslichkeit des Bleies entgegenwirken, dass sich aber wohl etwas unlösliches Hydrocarbonat in weichem Wasser bilde[4]).

Mennigfabrikation. Obwohl die Art und Weise, wie Blei in Mennige verwandelt wird, im Allgemeinen ganz bekannt ist, so steht doch fest, dass die Fabrikation in der Construction der Oefen und in den Einzelheiten des Processes gewisse Eigenthümlichkeiten besitzt oder doch zu besitzen glaubt, welche sie fremden Blicken entzieht. Man weiss, dass das metallische Blei im Flammofen in gelbes amorphes

---

[1]) Fresenius, Ztschr. anal. Chem. VIII, 148. [2]) Hampe, Preuss. Ztschr. XVIII, 195. [3]) Bannow u. Krämer, Ber. deutsch. chem. Ges. 1872, 545. [4]) Vergl. Dumas, Fordos, Belgrand, Bobiette, Marais, in Compt. rend. LXXVII, 77, 1054, 1099, 1186, 1272, 1529.

Oxyd (Massicot) übergeführt wird, welches allein fähig ist, sich vollkommen höher zu oxydiren, eine Eigenschaft, die dem durch Schmelzen krystallisirten Oxyde (der Bleiglätte) abgeht.

Percy hat in seiner *Metallurgy of lead* anhangsweise auch die Mennigbrennerei beschrieben [1]), und die dabei in England üblichen Oefen für die Massicot- und Mennigbildung (*drossing* und *colouring* genannt), welche in gewisser Art an unsere Backöfen erinnern, sowie die Manipulationen beschrieben, woraus als vielleicht neu nur hervorzuheben wäre, dass das durch Calciniren entstandene Oxyd durch Schlämmen von Metalltheilen befreit, und nach dem Trocknen 48 Stunden bei regulirter Temperatur bis zur richtigen Färbung erhitzt wird. Es bedarf keiner Erwähnung, dass das Product sehr veränderliche Mengen Bleioxyd enthält, sowie, dass man kupferfreies Blei verwenden müsse, wenn die Mennige zur Darstellung von Flintglas benutzt werden soll.

Bleiweiss. Die Bleiweissfabrikation ist in den Berichten über die Ausstellung 1855 von Stas (*Exposition universelle de 1855. Rapports du Jury mixte international* I, 581) und in den die Ausstellung von 1862 betreffenden *Reports by the juries*; *Chemical products and processes*. London 1863, von A. W. Hofmann erörtert worden. Auch heute noch bestehen die holländische, die österreichische, die französische und die englische Methode.

Was die holländische Methode betrifft, so lässt sich auch heute nichts von besonderen Modificationen derselben berichten. Nach Lunge, welcher ihre Ausführung zu Chester beschreibt [2]), würde sie jetzt in England ausschliesslich angewendet.

Als deutsche oder österreichische Methode bezeichnet man jenes Verfahren, bei welchem Dämpfe aus kochendem Essig und von Kohlensäure, durch Verbrennen von Kohle entwickelt, in Kammern treten, in welchen gebogene Bleiplatten über Holzstangen aufgehängt sind. Die grössten Bleiweissfabriken Oesterreichs, deren Product sich eines hohen Rufes seit langer Zeit erfreut, Baron Herbert gehörig, zu Klagenfurt und im Lavantthal Kärnthens, benutzen das vortreffliche Blei von Bleiberg, welches im Handel Villacher Blei heisst. In ihnen befinden sich die Bleiplatten in stark geheizten Kammern aufgehängt über hölzernen Kufen, in welchen eine Flüssigkeit in lebhafter Gährung begriffen ist. Diese Flüssigkeit besteht theilweise aus Aepfelmost (das ganze Lavantthal ist ein grosser Obstgarten), theilweise aus einer Infusion von Rosinen, deren geringere Qualitäten aus der Levante über Triest bezogen werden. Bildung und Oxydation des Alkohols zu

[1]) Deutsche Bearb. S. 341. [2]) Lunge, Dingl. pol. J. CLXXX, 46.

Essigsäure gehen in diesen Räumen, in denen man nur wenige Minuten auszuhalten vermag (Temp. = 40°), continuirlich von statten [1]).

Die englische und die französische Methode, von Thenard begründet, ruhen auf gleichem Princip: Essig wird durch Kochen mit überschüssiger Bleiglätte in eine Auflösung von basisch essigsaurem Blei verwandelt. Durch Kohlensäure wird Bleihydrocarbonat gefällt, was bekanntlich minder gut deckt, wie das holländische Bleiweiss. In England, wo man die Kohlensäure durch Verbrennen von Coke darstellte, erhielt das Product oft eine gelbliche Farbe (wohl in Folge von Schwefelblei). Von grossem Interesse ist diese Fabrikation da, wo sie sich der dem Erdinnern entströmenden Kohlensäure bedient. So befindet sich in dem alten Vulcangebiet der Eifel, wo Kohlensäureexhalationen in colossalem Maassstabe stattfinden, bei Burgbrohl im oberen Theil des Brohlthals, jenes durch seine Trassablagerungen berühmten Thales, welches an der Aussenseite des den Laachersee umgebenden Bergkranzes seinen Anfang nimmt, eine derartige Quelle, welche in 24 Stunden über 3000 Cubikfuss freie Kohlensäure entwickelt. Man hat sie mit einem thurmartigen Bau umgeben, von dessen Höhe die Auflösung des basischen Bleiacetats in Gestalt eines Regens herabfällt und der aufsteigenden Kohlensäure begegnet.

Eine Beschreibung der Apparate, die zur Speisung der Kammern dienen, in welche man Essigdämpfe und Kohlensäure leitet, gab Bannow [2]).

Major Wright und Jones [3]) haben bei diesem Process die Anwendung eines stärkeren Druckes innerhalb der Kammern empfohlen, sowie schliessliches Einleiten von Ammoniak, um das noch vorhandene Bleiacetat zu zersetzen, und endliche Beseitigung der Ammoniaksalze durch Wasserdämpfe. Nach Gardner soll das Verfahren sich praktisch vortheilhaft bewähren.

Da die durch Verbrennen von Coke erhaltene Kohlensäure wegen einer Beimischung von Schwefelwasserstoff direct zur Bleiweissfällung nicht brauchbar ist, so ist ein Vorschlag von Ozouf [4]) zu beachten, dieselbe an Soda zu binden und das entstehende Bicarbonat sodann bei 100° zu zersetzen. Derselbe macht ferner darauf aufmerksam, dass ein gewisses Maass der Kohlensäure nicht überschritten werden solle, denn es scheint in der That, dass zuletzt ein Antheil von normalem Carbonat gefällt wird, welches die Deckkraft des Bleiweisses vermindert.

Es ist bekannt, wie mannichfache Vorschläge der Bleiweissfabrikation bereits früher gemacht wurden, z. B. das Ueberziehen von Zinkplatten mit feuchtem Bleisulfat und Eintauchen in Kochsalzlösung, oder

[1]) Mittheilung des Verf. aus eigener Anschauung. [2]) Bannow, Dingl. pol. J. CIVC, 146. [3]) Wright u. Jones, Ebendas. CVC, 271. [4]) Ozouf, Ebendas. CLXXVII, 220.

die beim Pattinsoniren sich bildenden Bleikrystalle in Berührung mit essigsaurer Bleiauflösung der Wirkung von Kohlensäure auszusetzen, u. s. w. Von neueren derartigen Vorschlägen erwähnen wir einen von Dale und Milner [1]) gemachten, Bleiglätte oder unlösliche basische Bleisalze in Form einer breiartigen Flüssigkeit mit Alkalibicarbonaten zwischen Mühlsteinen dauernd in Contact zu bringen. Auch Angaben, Bleiweiss direct aus Bleiglanz zu erhalten, liegen mehrfach vor, haben indessen offenbar keinen sonderlichen Werth. Von anderweitigen Vorschlägen nennen wir die von Rowan [2]) und von Milner [3]).

Eine zufällige Färbung des nach holländischer Methode dargestellten Bleiweiss ist mehrfach wahrgenommen und hat in letzter Zeit besondere Untersuchungen veranlasst, um ihre Ursachen aufzufinden.

Die bräunliche Farbe soll nach Baker [4]) von fein zertheiltem metallischem Silber herrühren, und immer an dem Product hervortreten, wenn man dem Blei ein wenig Silber hinzusetzt. Der Genannte fand in einem solchen Bleiweiss 0·058 Tausendtheile Silber, während ein weisses Präparat nur 0·005 Tausendtheile enthielt. Es möchte indessen kein Blei geben, welches nicht etwas Silber enthielte (S. 933).

In einem Aufsatz über die im Blei vorkommenden fremden Stoffe und deren Einfluss auf die Verwendung des Metalls erwähnt Brigel [5]), dass eine schwache röthliche Färbung des Bleiweisses von Kupfer herrühre, jedoch verschwinde, wenn bei der Darstellung eine reichliche Menge von Gasen Zutritt habe, und sich überhaupt mehr im Innern des Präparats zeige. Allein schon vorher erschien eine ausführliche Untersuchung über die Rothfärbung des Bleiweisses von Bannow und Krämer [6]).

Die Verfasser untersuchten eine grössere Zahl Bleisorten, deren Silbergehalt 0·001 bis 0·02 Tausendtheile betrug, auf ihren Gehalt an fremden Metallen und Schwefel. Sie constatirten ferner, dass rothes Bleiweiss beim Auflösen in sehr verdünnter Salpetersäure einen schwarzen Rückstand lässt, welcher Silber, Blei und Schwefel enthält. Zur Beantwortung der Frage wurden die verschiedenen Bleisorten nach holländischer Methode in Töpfen in einem Bett von Lohe auf Bleiweiss verarbeitet, wobei mehrfache Modificationen angebracht wurden. Das Resultat der Versuche war: die fremden Metalle, auch das Silber, haben, in den Mengen, wie sie in der Regel vorkommen, keinen Einfluss auf die Farbe. Dasselbe gilt vom Schwefel. Dagegen bildet sich die rothe Substanz unter Umständen, welche einen mangelhaften Gang der Bleiweissbildung andeuten, insbesondere Mangel an Luftzutritt. Damit

---

[1]) Dale u. Milner, Ber. chem. Ges. 1870, 365. [2]) Rowan, A. a. O. 1872, 1063. [3]) Milner, 1873, 1553. [4]) Baker, Phil. Mag. [4] 37, 344. [5]) Brigel, Ber. chem. Ges. 1873, 191. [6]) Bannow u. Krämer, A. a. O. 1872, 545.

stimmen die Resultate der Versuche überein, welche zeigen, dass der rothe Körper alle Eigenschaften des Bleisuboxydes besitzt.

Lorscheid[1]) bemerkt, dass auch er bereits früher zu ähnlichen Resultaten gelangt sei, und behauptet, es sei besonders der Mangel an Kohlensäure, welcher die Färbung des Bleiweisses zur Folge habe, wie sich deutlich bei dem süddeutschen Verfahren zeige, bei welchem Essigdämpfe und Kohlensäure in Kammern treten, welche das Blei enthalten.

---

[1]) Lorscheid, Ber. chem. Ges. 1873, 21.

Auszeichnungen für Bleipräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

	Deutsches Reich.		
LINDGENS & SÖHNE	*Mühlheim a. R. (Rheinprovinz, Preussen)*	[282]	Entwickelung der Industrie der Bleioxyde.
	Oesterreich.		
HERBERT, FRANZ PAUL	*Klagenfurt (Kärnthen) Wolfsberg u. Lavis (Tyrol)*	[19]	Einführung und Entfaltung der Bleiweissfabrikation in Oesterreich.
PUNTSCHART, FRANZ SÖHNE	*Klagenfurt (Kärnthen)*	[49]	Bleiweiss. Erzeugung nach verbesserten Methoden.

Verdienstmedaille.

	Belgien.		
CHAUDOIR, EDMOND	*Lüttich*	[34]	Bleipräparate.
CARTIER, DE P.	*Auderghem bei Brüssel*	[59]	Eisenmennig, Bleiweiss.
	Deutsches Reich.		
HARZER BLEIWERKE IN SCHEERENBERG BEI OSTERODE AM HARZ	*Scheerenberg (Hannover, Preussen)*	[266]	Bleiweiss.
HEUÄCKER, EDUARD	*Osterwieck (Prov. Sachsen, Preussen)*	[285]	Bleipräparate.
PIESCHEL & CO.	*Magdeburg (Prov. Sachsen, Preussen)*	[287]	Bleipräparate.
SCHLESISCHE BLEIWEISSFABRIK	*Ohlau (Schlesien, Preussen)*	[286]	Bleipräparate.
WAGNER, LOUIS	*Deutz bei Köln (Rheinprovinz, Preussen)*	[292]	Bleipräparate.
	Italien.		
BRUSCO, FRATELLI	*Genua*	[7]	Bleiweiss.
CELLE, GIUSEPPE	*S. Fruttuoso (Genua)*	[6]	Bleiweiss.

LEONI, ANTONIO	*Livorno*	[32]	Bleiweiss.
MORITSCH, ANTONIO	*Padua*	[128] [Gr. VII]	Bleiglätte und andere Bleipräparate.
SCERNO DE AMEZAGA, ENRICO	*Bocca d'Asse (Genua)*	[10]	Bleiweiss.
USIGLI & Co.	*Montione (Arezzo)*	[26]	Bleiweiss.

Niederlande.

SCHOUTENS, P. J.	*Rotterdam*	[30]	Bleiweiss.

Oesterreich.

HUBER, ULRICH	*Carolinenthal bei Prag (Böhmen)*	[23 und Gr. IV. 383]	Bleizucker und Essig.
PIERING, C. F.	*Carolinenthal bei Prag (Böhmen)*	[43]	Bleizucker.
UNION: BERGWERKS-U. in	*Bleiberg (Kärnthen)*	[323a]	Bleiweiss.

Schweiz.

RUEF, J. H. & SÖHNE	*Burgdorf (Bern)*	[65]	Bleiweiss.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

ELB & PFUND	*Blasewitz (Sachsen)*	[51]	Bleizucker.
HEYER, W. & SOHN	*Lichtenstein bei Osterode (Hannover, Preussen)*	[249]	Bleiweiss.

Italien.

SBERTOLI, GIUSEPPE	*Genua*	[8]	Bleiweiss.

Oesterreich.

KLEIN & BÖTTINGER	*Salzburg*	[29]	Bleiweiss.
LEWINSKY, GEBRÜDER	*Dobris (Böhmen)*	[36]	Bleizucker.

Spanien.

HEREDIA, M. HIJOS DE	*Almeria*	[104]	Bleiweiss.

Die Auszeichnungen für Bleierze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen des Metalles aus denselben sind unter Gruppe I, „Bergbau und Hüttenwesen“ vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate“.

Silber.

Von C. Rammelsberg,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Reines Silber. Die Arbeiten von Stas über die Atomgewichte der Elemente haben gezeigt, wie schwer es ist, die Körper in chemisch reinem Zustande zu erhalten. Niemand hat zuvor mit gleicher Sorgfalt sich bemüht, den Fehlern zu begegnen, welche aus einer nicht vollkommenen Reinheit der Substanz entspringen, und so sind seine Erfahrungen, ganz abgesehen von dem von ihm ins Auge gefassten Zweck, für den Chemiker von allgemeiner und grosser Bedeutung. Dies tritt wiederum recht deutlich hervor durch Stas's Mittheilungen über die Darstellung von reinem Silber [1]). Als beste Methode empfiehlt er folgende: Gemünztes Silber wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung wird zur Trockne verdampft, die Salzmasse wird geschmolzen (wobei Platinnitrat sich zersetzt), in ammoniakhaltigem Wasser aufgelöst, und nach dem Klären und Filtriren auf das Funfzigfache ihres Silbergehaltes verdünnt. Man bestimmt nun wieviel von ihr durch ein bestimmtes Volum einer siedend heissen Auflösung von schwefligsaurem Ammoniak entfärbt wird, führt die Mischung aus und lässt das Ganze luftdicht verschlossen stehen, wodurch etwa ein Drittel des Silbers krystallinisch gefällt wird. Die decantirte blaue Lösung wird bei 60 bis 70° farblos. Das gefällte, gewaschene, mit Ammoniak digerirte Silber kann mit 5 p. C. borsaurem und ein wenig salpetersaurem Natrium geschmolzen und in Barren gegossen werden. Stas hat dasselbe in einem Tiegel aus gebranntem Marmor mittelst des Leuchtgas-Sauerstoffgebläses zuletzt vollständig verflüchtigt, ja er hat es sogar in einer ähnlichen Vorrichtung zu destilliren vermocht.

Nicht weniger interessant sind die Erfahrungen, welche Stas bezüglich der volumetrischen Bestimmung des Silbers mittheilt.

---

[1]) Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen u. s. w. Deutsch von Aronstein 1867.

Brüchiges Silber. Wie bekannt, wurden im Jahre 1868 bei Hildesheim antike Silbergefässe im Erdboden aufgefunden; das Metall hat auch hier eine sehr tiefgreifende Veränderung erlitten, über welche nähere Angaben von Schertel vorliegen [1]). Das Silber zeigt nämlich ein körniges Gefüge und ist im höchsten Grade brüchig. An der Aussenseite hat sich neben einer geringen Menge eines schwarzen, wesentlich aus Gold bestehenden Pulvers Chlorsilber gebildet, und zwar ausser der vorherrschenden gewöhnlichen Verbindung eine dem Silber anliegende dünne fast schwarze Schicht, welche der Verfasser für Ag_2Cl erklärt. Die Silbermasse selbst enthält einige Procent Gold und Kupfer, und dieses letztere war wohl ursprünglich in grösserem Verhältniss vorhanden, hat sich aber in Kupferchlorid verwandelt, welches, wie es scheint, die Bildung des Subchlorürs hervorrief. Der Verfasser bestätigte, dass Silbermünzen, in Kochsalzlösungen aufbewahrt, viel Kupfer verlieren, wodurch die Silbertheilchen ihren Zusammenhang einbüssen und die Masse brüchig wird. Auch an alten Silbergeräthen aus cyprischen Gräbern hat Church [2]) ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Silberhaloidsalze. Das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers ist in neuerer Zeit wegen ihrer vielfachen Anwendung in der Photographie genauer geprüft worden.

Stas [3]) sammelte bei seinen bekannten Atomgewichtsarbeiten mancherlei Erfahrungen über das Chlorsilber, welches nach ihm in vier Zuständen auftritt: 1. gallertartig, 2. käsig-flockig, 3. pulverig und 4. körnig- oder schuppig-krystallinisch, wenn es geschmolzen war. Während dieses letztere in Wasser ganz unlöslich ist, zeigt sich das käsige in gewissem Grade löslich. Eine solche Lösung wird ebensowohl durch Silbersalze als auch durch Chlorwasserstoffsäure, und zwar vollständig, gefällt.

Bezüglich der chemischen Vorgänge, welche bei der Wirkung des Lichts auf die Silberhaloidsalze stattfinden, hat H. Vogel [4]) gefunden, dass Chlorsilber theilweise in Subchlorid Ag_2Cl unter Freiwerden von Chlor sich verwandelt; dass Bromsilber sich ebenso verhält, Jodsilber jedoch je nach seinem Molecularzustande ein verschiedenes Verhalten zeigt. Das bei Ueberschuss von Jodkalium gefällte ist blassgelb, das bei Ueberschuss von Silbernitrat gefällte aber dunkelgelb, und nur dieses verändert sich am Licht. Jedoch lässt sich das Freiwerden von Jod hierbei nicht wahrnehmen. Die Lichtwirkung auf alle drei Salze wird durch die Gegenwart gewisser Körper befördert, und zu ihnen gehört insbesondere das salpetersaure Silber, überhaupt solche, welche Chlor, Brom, Jod aufnehmen. Da nun die Silberhaloidsalze, nament-

---

[1]) Schertel, J. f. pr. Chem. [2] 3, 317. [2]) Church, Chem. News XXIII, 243 u. 253. [3]) Stas, Compt. rend. LXXIII., 998. [4]) Vogel, Pogg. Ann. CXIX, 497 u. CXXV, 329.

lich das Jodsilber, bei Ueberschuss von Silbersalz gefällt, ein wenig desselben zurückhalten, und dies bei dem dunkelgelben Jodsilber vorzugsweise eintrifft, so erklärt sich, weshalb kein Jod frei wird.

Während Reissig[1]) zu ähnlichen Resultaten gelangte, behauptet Carey Lea[2]), dass Jod- und Bromsilber im Licht keine chemische, sondern nur eine physikalische Veränderung erfahren.

Die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze und der Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption ist von Schulz-Sellack[3]) ausführlich dargelegt, welcher schliesst, dass alle Farben, welche von jenen Salzen optisch absorbirt werden, chemische Zersetzung bewirken, und dass sie durch alle Strahlen chemisch verändert werden, welche sie in merklicher Stärke absorbiren. Allein diese gleichwie die sonstigen hierher gehörigen Arbeiten von H. Vogel[4]) über die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze mögen hier nur angedeutet werden.

Die Silbergewinnung im Grossen. — Ungleich dem Golde, dessen Production durch das massenhafte Vorkommen in Californien und Australien in dem letzten Vierteljahrhundert eine ansehnliche Steigerung erfahren hat, ist die Silbergewinnung im Grossen und Ganzen auf die früheren Localitäten beschränkt geblieben, an einzelnen gestiegen, an anderen gesunken. Der Werth der Silberproduction wird für das Jahr 1868 folgendermaassen veranschlagt[5]):

Mexico	30 000 000	Thlr.
Chile	7 600 000	"
Peru	5 480 000	"
Australien	4 900 000	"
Deutschland	4 000 000	"
Frankreich	2 100 000	"
Grossbritannien . . .	1 620 000	"
Russland	1 500 000	"

In Summa 60 Mill. Thlr., während man den Werth des im Jahre 1869 gewonnenen Goldes auf etwa 400 Mill. Thlr. schätzt.

Die Cordilleren Amerikas schliessen an unzähligen Stellen Lagerstätten der edlen Metalle ein, welche, seit dem 16. Jahrhundert in Mexico und Peru von den Spaniern ausgebeutet, den Silberreichthum dieser Länder sprüchwörtlich gemacht haben. Während Mexico auch heute noch unter allen den ersten Rang behauptet, sind die peruanischen Bergwerke, wie Potosi und der Cerro de Pasco, in Folge der poli-

---

1) Reissig, J. f. pr. Chem. CIVC, 105. 2) Carey Lea, Am. J. of Sc. [2] XL, 109. 3) Schulz-Sellack, Pogg. Ann. CXXXXIII, 161. Vergl. auch Ber. chem. Ges. IV, 210. 344 u. VII, 386. 4) Vogel, Ber. chem. Ges. IV, 88 u. 1302. 5) Wagner, Hdbch. d. chem. Techn. 8. Aufl. 1871

tischen Störungen zurückgegangen und von den chilenischen überflügelt worden, welche bekanntlich in den nördlichen sterilen Provinzen (Coquimbo, Atacama) liegen, und einen ungemeinen Reichthum auch an Kupfer bergen. Sind die Vorkommnisse der Metalle in allen diesen Regionen bisher mehr oder weniger genau bekannt gewesen, so trifft Gleiches nicht zu für ein vielversprechendes Silbervorkommen, welches erst in neuester Zeit in den westlichen Territorien der Union aufgeschlossen und wissenschaftlich untersucht worden ist. Während in den Küstenketten zunächst der Südsee Quecksilber-, Zinn- und Chromerze sich finden, bemerkt man in den nächst östlichen Parallelketten, der Sierra Nevada und den Oregon Cascades auf der Westseite zwei Zonen, am Fusse eine Reihe von Kupfererzlagern und in mittlerer Höhe goldführende Schichten. Diese und goldführende Gänge setzen weithin nördlich bis nach Alaska sich fort. Auf der Ostseite dieser grossen Gebirgskette stösst man dagegen auf Silbererzlager, häufig in vulcanischen Gesteinen, und südlich bis zu den mexicanischen Grubendistricten reichend. Eine andere Reihe solcher Silbererzlagerstätten zieht sich von dem mittleren Mexico hinauf durch Arizona, Nevada und das innere Idaho, vorwaltend in älteren Gesteinen auftretend. Durch Neumexico, Utah und das westliche Montana verläuft ein Strich silberhaltiger Bleiglanzlager, gleichwie ostwärts eine Zone goldführender Ablagerungen, vom Süden her durch Colorado, Wyoming und Montana sich hinzieht.

Ein Theil dieser weiten Regionen ist in den letzten Jahren Gegenstand topographischer und geognostischer Aufnahmen gewesen, deren Resultate in officiellen Berichten enthalten sind, welche die Centralbehörde der Union veröffentlicht [1]).

Hier gestatten wir uns nur eine Hindeutung auf die Silbererze des Washoe-Districts, welche seit 1860 ausgebeutet werden, und aus gediegen Silber und Bleiglanz bestehen, in denen Gold meist nicht sichtbar ist, während Quarz das herrschende Gestein bildet. Man theilt sie ihrem Gehalte nach in drei Classen, röstet die der ersten Classe nach dem Trockenpochen und Mahlen im Flammofen mit Kochsalz und unterwirft sie der Fässeramalgamation, während die übrigen den sogenannten Washoe-Process durchmachen, einer Art Kessel- oder Pfannenamalgamation, wobei man sogenannte „chemicals" zuschlägt, die in Kochsalz oder Kupfervitriol oder beiden bestehen. Um die hierbei stattfindenden Vorgänge kennen zu lernen, sind im Laboratorium des Yale College Versuche im Kleinen (mit 20 Pfd. Erz.) angestellt worden. Sie wurden mit Wasser zu einem Brei angerührt, den man durch Dampf erwärmte; dann fügte man Kupfervitriol und Kochsalz in dem Verhältniss von 1 : 2 hinzu,

---

[1]) Durch Mittheilung dieses Reports Seitens jener Behörde sind wir in der Lage, hier einige unserem Zweck näherliegende Notizen zu geben.

hierauf Quecksilber, und versetzte das Ganze durch eine Rührvorrichtung in lebhafte Bewegung. Das im Waschbottich gesammelte Amalgam wurde destillirt, Gold und Silber aber durch Salpetersäure geschieden. Die Resultate dieser Versuche, denen ersichtlich das Princip der amerikanischen Amalgamation zum Grunde liegt, scheinen für die verschiedenen Erzsorten sehr ungleich ausgefallen zu sein. Sie haben den amerikanischen Verfasser zu einem Rückblick auf die Theorie jener Amalgamation veranlasst, welche bekanntlich zu verschiedenen Ansichten geführt hat [1]). Allein sowohl aus den in Washoe selbst gesammelten Erfahrungen, als auch aus den erwähnten Versuchen geht deutlich hervor, dass der Magistralzusatz bei diesen Erzen grossentheils ganz entbehrlich ist, und dass durch Quecksilber allein die Ausbeute an Silber nicht vermindert wird.

Der amerikanische Verfasser ist geneigt, dem Eisen bei dieser Pfannen- oder Kochsalzamalgamation einen wesentlichen Einfluss zuzuschreiben; es zersetze Chlorsilber und Quecksilberchlorür, beschleunige überhaupt im Contact mit Quecksilber die Zersetzung des Schwefelsilbers. In der That ist nicht die Oberfläche der Pfannen allein, sondern auch das von den Pochstempeln herrührende Eisen in der Erzmasse selbst als wirksam zu denken.

Wenn Kupferchlorid bei dem Washoe-Process nicht wesentlich ist, so deutet dies aber auch, wie uns scheint, darauf hin, dass ein grosser Theil des Silbers als gediegenes vorhanden sein mag.

Ein bei der Arbeit im Grossen zufällig entstandenes krystallisirtes Amalgam enthielt 75·04 Quecksilber, 24·18 Silber, 0·77 Gold, war mithin Ag_5Hg_7 oder Ag_2Hg_3.

Diese Mittheilungen lassen von Neuem erkennen, dass die Vorgänge bei der amerikanischen Amalgamation immer noch nicht so klar sind, wie man wünschen möchte. Es genügt, daran zu erinnern, dass der Theorie von Sonnenschmidt, Karsten und Boussingault gegenüber, welche in den Schematen

$$2\,CuCl_2 + Ag_2S = 2\,AgCl + 2\,CuCl\,S,$$
$$2\,CuCl + Ag_2S = 2\,AgCl + Cu_2S$$

ihren schliesslichen Ausdruck findet, Bowring die Bildung von Chlorsilber ganz und gar leugnet, und aus dem Kupferchlorür durch den Einfluss der Luft das Oxychlorid, Cu_2Cl_2O, sich bilden lässt, welches:

$$3\,Cu_2Cl_2O + Ag_2S + H_2O = 2\,Ag + 6\,CuCl + H_2SO_4$$

bilde. Also Kupferchlorür werde neben freier Schwefelsäure regenerirt!

Wirft man einen Blick auf die jetzigen Gewinnungsmethoden des

[1]) Karsten, Abh. der Berl. Akad. 1828. Boussingault, Pogg. Ann. XXXII, 109. (Vergl. Rammelsberg, Lehrb. d. chem. Metallurgie, 2. Aufl.)

Silbers, so findet man die Amalgamation, welche, durch Bartolomeo de Medina in der Mitte des 16. Jahrhunderts in Amerika eingeführt, sich in modificirter Form seit Ende des vorigen in Europa eingebürgert hatte (Ungarn, Freiberg, Mansfeld), heute hier wieder verschwunden und auf Amerika beschränkt, wo sie aus localen Ursachen durch kein anderes Verfahren sich hat ersetzen lassen. Man sieht den uralten und theoretisch sehr interessanten Saigerprocess längst aufgegeben, und Extractionsmethoden eingeführt, welche entweder die Bildung von Chlorsilber und das Ausziehen desselben durch Kochsalzlösung zum Zweck haben (Augustin's Methode), oder in vorsichtig geleiteter Röstung der Schwefelmetalle, Bildung und Wiederzersetzung der Sulfate von Eisen und Kupfer bestehen, wobei das Silbersulfat noch erhalten bleibt und durch Wasser ausgezogen wird (Ziervogel's Methode).

Auf diesem Wege, der seit einer Reihe von Jahren im Mansfeldischen ausschliesslich benutzt wird, hat man dort im Jahre 1872 458 Ctr. Silber (neben 110 000 Ctr. Garkupfer) gewonnen. Es sind aber auch 473 Mill. Ctr. Schiefer und Erze verhüttet worden, wobei man sich erinnern mag, dass die Schiefer nur $2^1/_2$ p. C. Kupfer enthalten, und dieses letztere in 190 Thln. 1 Thl. Silber enthält.

Auf dem Communion-Unterharz (Okerhütte etc.), wo die Erze des Rammelsbergs bei Goslar zu Gute gemacht werden, findet eine nicht weniger interessante Silberextraction statt. Das silberhaltige Blei und antimonhaltige Kupfer wird in granulirter Form mit 50° warmer Schwefelsäure von 34° B. (Vol.-Gew. = 1·3; Gehalt an H_2SO_4 = 40 p. C.) behandelt. Es befindet sich in Bleikasten auf durchlöcherten Bleiböden, und die Säure fliesst in einem feinen Strahl darauf. Hierbei löst es sich ohne Entwickelung von schwefliger Säure langsam auf. Aus der blauen Lauge scheidet sich Kupfervitriol ab, der mit einem grauen silberreichen Sand gemengt ist. Man löst den Vitriol in Wasser auf, lässt die Lauge sich klären, und gewinnt durch Einhängen von Bleistreifen Kupfervitriolkrystalle. Den Absatz aber schmilzt man mit Blei zusammen, treibt ab, und scheidet den Goldgehalt aus dem Silber durch Schwefelsäure.

Silberextraction aus gerösteten Pyriten.

Von **William Odling**,

Professor der Chemie in Oxford.

Die Rückstände der gebrannten Pyrite, deren Schwefel für die Schwefelsäurefabrikation gedient hat, werden jetzt gewöhnlich auch noch zur Extraction des in ihnen enthaltenen Kupfers (2 bis 3 p. C.) weiter verarbeitet.

Dies geschieht in der Art, dass man den zerkleinerten Rückstand mit etwa 17 p. C. Kochsalz mengt, die Mischung während mehrerer Stunden in einem Ofen erhitzt und hierauf das Röstproduct erst mit Wasser und dann mit verdünnter, den Condensationsthürmen entnommener Salzsäure auszieht. Aus dieser Flüssigkeit scheidet man das Kupfer durch Zusatz von Eisenabfällen ab.

Es enthalten aber besonders die ersten Auszüge der gerösteten Mischung nicht nur Kupfer, sondern auch Silber in bemerkenswerther Quantität, welches man neuerdings nach einem von H. F. C. Claudet patentirten Verfahren auszieht. Dieses beruht auf der Thatsache, dass die Lösung des Silbernatriumchlorids durch lösliche Jodide ausgefällt wird [1]).

Die drei ersten Auszüge der Mischung von geröstetem Pyrit und Kochsalz lässt man in Bottiche ab, wo sie sorgfältig gemengt 12 Stunden zum Absitzen stehen bleiben.

Die klare Flüssigkeit wird jetzt auf ihren Silbergehalt geprüft. Dies geschieht, indem man zu einem bestimmten Volum der Flüssigkeit etwas Kaliumjodid und eine beträchtliche Menge einer Lösung von Bleiacetat hinzufügt. Hierbei fällt ein reichlicher, hauptsächlich aus Bleichlorid und Bleijodid bestehender Niederschlag zu Boden, der noch ausserdem die Gesammtmenge des in der gefällten Lösung vorhandenen

---

[1]) Vergl. den Aufsatz über Kupfer, S. 888 d. Ber.

Silbers als Jodsilber enthält. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Kalk und Holzkohle reducirt und der gebildete Bleisilberregulus in der gewöhnlichen Weise abgetrieben.

Das Gesammtvolum der silberhaltigen Flüssigkeit lässt man alsdann in den Fällungsbottich übertreten. Nunmehr setzt man zu dieser Flüssigkeit, deren Volum und Silbergehalt genau bekannt ist, Jodzinklösung in sehr geringem Ueberschuss hinzu, indem man jedes grössere Uebermaass des Jodids auf das Sorgfältigste vermeidet, einmal der Kosten wegen, dann aber auch weil sonst noch andere Metalle, Blei oder Kupfer, ausfallen. Nach Zusatz des Jodids wird die Flüssigkeit umgerührt und dem Niederschlag zum Absetzen 48 Stunden Zeit gegeben.

Die klare, entsilberte Lösung behandelt man nun, zur Abscheidung ihres Kupfergehaltes, in gewöhnlicher Weise mit Eisenabfällen.

Dann wird der Niederschlag, der sich durch die Arbeit von etwa einem Monat angesammelt hat, gewaschen und zwar erst mit Wasser, hierauf zur Entfernung des Kupfers, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und endlich im feuchten Zustande durch Zinkplatten zersetzt. Auf diese Weise wird das Silber neben etwas Blei und Kupfer und einer nicht unerheblichen Menge Goldes zu Metall reducirt und in diesem Zustande den Silberscheidungsanstalten überlassen, während das Jod des ursprünglich angewandten Zinkjodids (oder des in erster Linie verbrauchten Kaliumjodids) wieder in Zinkjodid zurückverwandelt wird, das man in unbeschränkter Weise immer wieder von Neuem benutzen kann.

Im Jahre 1871 wurden unter dem Directorat des Hrn. Arthur Phillips von der Lancaster Metal Extracting Company, Widnes, für 3700 Pf. St. Silber und Gold extrahirt. Der Process ist seitdem ununterbrochen fortgeführt worden. Da der Werth des verbrannten Pyrits von der geringen darin enthaltenen Silbermenge, die zwischen 0·0023 und 0·0037 p. C. schwankt, völlig unabhängig ist, sind die Extractionskosten die einzigen hier in Betracht kommenden.

Die Kosten für das verbrauchte Zink werden ausserdem noch durch den Gewinn an Blei zum Theil gedeckt.

Die Auszeichnungen für Silbererze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen des Metalles aus denselben, sind unter Gruppe I, „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „edle Metalle" S. 1013 dieses Berichtes und für „chemische Präparate".

Quecksilber.

Von C. Rammelsberg,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Production. Die Gewinnung des Quecksilbers beschränkt sich fast ganz auf den Zinnober, eine kleine Menge stammt aus Fahlerzen her. Die ältesten Gruben sind die von Almaden in Spanien; seit 1500 trat Idria hinzu, später Huancavelica in Peru und seit 1850 Californien (Neualmaden, Neuidria, Redington). Die Production wird angegeben:

	Almaden etwa	1 000 000 Kg	
1869	Californien	1 289 500 „	(nach Reymonds)
	jetzt angeblich	2 000 000 „	
1871	Oesterreich	375 700 „	
„	Ungarn (aus Fahlerzen) . .	16 150 „	
„	Vallalta (bei Belluno in Venetien)	34 776 „	

In Idria wird ein Theil des Metalls zur Fabrikation von Zinnober verwendet (jährlich 60 000 Kg). Die dieses Werk betreffenden auf der Wiener Ausstellung zur Anschauung gebrachten Erze, Gesteine und Producte von Idria nebst Karten und Zeichnungen waren sehr interessant. Seitdem die horizontalen Flammöfen von Alberti (seit 1842) die Stelle der früheren in Etagen getheilten Schachtöfen oder Muffelöfen eingenommen haben, und ärmere Erze in grösseren Quantitäten sich verhütten lassen, ist die Menge des Röstgutes ansehnlich gestiegen. Während die Flammöfen für Schliche bestimmt sind, verhüttet man aber auch in Schachtöfen, wie sie in Vallalta gebraucht werden, arme Stuferze, und hat in den letzten Jahren mehrere neue Ofenconstructionen von Exeli ausgeführt, bei welchen die Verdichtung der Quecksilberdämpfe in auf- und absteigenden eisernen Röhren erfolgt. Reichere Erze behandelt man in Muffelöfen mit Zuschlag von Kalk; sie enthalten zu beiden Seiten der Feuerung je eine eiserne Muffel, aus

welcher die Dämpfe nach unten entweichen. Auch in der Zugutemachung des Stupp, d. h. des in pulveriger und kohliger Substanz fein zertheilten Quecksilbers, sind Verbesserungen ins Leben getreten.

Die Erze von Vallalta sind durchschnittlich sehr arm (0·5 p. C. Quecksilber), und werden, mit Thon und etwas Kohle zu Ziegeln geformt, in Kittinger'schen Oefen zu Gute gemacht.

Das ungarische Quecksilber wird namentlich auf Stefanshütte dadurch gewonnen, dass man Fahlerze in Stadeln röstet, das an den kälteren Stellen sich sammelnde Metall auswäscht und aus eisernen Retorten destillirt.

Die Zinnoberfabrikation zu Idria besteht bekanntlich in der Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber in Fässern, welche sich um ihre Axe drehen; das Product wird in eisernen Kolben mit thönernem Helm und Vorlage sublimirt und dann feingemahlen.

Auszeichnungen für Quecksilberpräparate auf der Wiener Weltausstellung.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

Du Bois, C. A.	*Hirschberg (Schlesien, Preussen)*	[269]	Zinnober.
Lucas, Moritz	*Kunnersdorf bei Hirschberg (Schlesien, Preussen)*	[281]	Zinnober.

Die Auszeichnungen für Quecksilbererze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen des Metalles aus denselben, sind unter Gruppe I, „Bergbau und Hüttenwesen“ vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate“.

Gold.

Von C. Rammelsberg,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Goldproduction Wie schon oben erwähnt, wurde dieselbe für 1869 auf 400 Mill. Thlr. geschätzt, von denen

Australien (incl. Tasmanien und Neuseeland)	127	Mill.,
Californien	100	„
Nordamerika	45	„
Mexico	35	„
Russland	31	„
Südamerika	20	„
Asien, Afrika	14	„
Europa	10	„
Amerika im Uebrigen	9	„

Die Entdeckung des Goldes in Australien, und zwar in der Colonie Victoria, datirt von 1851, und man schätzt den Werth des in den ersten 20 Jahren dort gewonnenen Metalls auf $1084^2/_3$ Mill. Thlr. Neuseeland ist seit 1857 gleichfalls goldproductiv geworden, und soll bis Ende 1870 $143^3/_4$ Mill. Thlr. an Werth exportirt haben.

Die Goldproduction Russlands am Ural und in Sibirien war im Jahre 1871 auf 2400 Pud = 39 312 Kg gestiegen.

Unter den Ländern Europas ist bekanntlich Siebenbürgen das goldreichste, allein die Ausbeute hat in den letzten Jahren abgenommen, und betrug (für Ungarn und Siebenbürgen) 1871 nur 2784 Pfd. Der seit den Zeiten der Römer in der Centralkette der Alpen betriebene Goldbergbau ist an den meisten Stellen nur noch unbedeutend oder in letzter Zeit aufgegeben (Zell im Zillerthal, Radhausberg bei Gastein. Rauris), am bedeutendsten erscheint es auf italienischem Gebiet, südlich vom Monte Rosa im Macugnagathal bei Pestarena, wo eine ursprünglich deutsche Bevölkerung sich erhalten hat.

Im deutschen Reiche wurden 1870 411 Pfd. Gold gewonnen, und zwar grösstentheils aus güldischem Silber. Wie bereits angeführt, wird dem silberhaltigen Blei durch Zink der Goldgehalt früher entzogen als das Silber, wovon man in der Praxis den entsprechenden Gebrauch macht. Der Goldscheidung am Harz wurde im Vorigen bereits gedacht. Auch die Freiberger Erze sind goldhaltig, insbesondere die Kiese und die Blende, besonders solche, welche mit Silbererzen oder mit Antimonglanz zusammen vorkommen, und schon Plattner bestimmte den Goldgehalt des aus ihnen gewonnenen Silbers zu 1·7 bis 2·8 Tausendtheilen. Demzufolge wird auch dort das granulirte Brandsilber mit Schwefelsäure wiederholt behandelt, und das Gold zuerst mit Salpeter, dann, zur Entfernung eines Platingehalts, mit saurem, schwefelsaurem Natrium geschmolzen.

Die interessante Goldextraction aus den Arsenikabbränden von Reichenstein in Schlesien mittelst wässerigen Chlors hat mit der Aufarbeitung jener vorläufig ihren Abschluss gefunden.

Miller hat versucht, das silberhaltige australische Gold dadurch zu scheiden [1]), dass er in das geschmolzene Metall Chlor leitet, wobei sich das Chlorsilber an der Oberfläche flüssig abscheidet. Da es noch 2 p. C. des Goldes einschliesst, wird es durch Umschmelzen mit 8 bis 10 p. C. Silber umgeschmolzen. Zur Reduction des Chlorsilbers ist von Leibius ein Apparat construirt worden, in welchem es unter Wasser mit Silber und Zink in Berührung gebracht wird.

Molecularfarbe, Goldglas, Goldpurpur. Stein [2]) macht auf die Verschiedenheit der Oberflächen- (Körper-) und der Molecularfarbe, insbesondere bei Silber und Gold, aufmerksam und bemerkt, dass die Partikel um so dunkler erscheinen, je feiner sie seien. Beim Gold unterscheidet er dichroitisches und moleculares. Ueber das Gold- oder Rubinglas, dessen Natur früher schon oft Gegenstand des Streits gewesen ist, hatte zuletzt W. Müller [3]) seine Erfahrungen mitgetheilt, wonach der Goldgehalt ein äusserst geringer ($^1/_{10000}$) ist, die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Roheisens gesteigert, und das Glas rasch abgekühlt werden muss (durch Ausgiessen in kaltes Wasser, sogenanntes Schrangen). Dieses farblose Glas wird bekanntlich zum Anlaufen gebracht, was bei anfangender Glühhitze beginnt und nahe dem Schmelzpunkt sich vollendet. Selbst durch die Einwirkung des Lichtes soll es allmälig roth werden. Stein sieht in dem rothen Glase molekular suspendirtes Gold, im farblosen aufgelöstes, und vermuthet, dass die Oberflächen- und die Durchgangsfarbe vielleicht complementär seien, daher das letztere weiss erscheine.

---

[1]) Miller, J. f. pr. Ch. [2] VI, 1872. [2]) Stein, Dingl. pol. J. CCI, 117.
[3]) W. Müller, Dingl. pol. J. CLXXXII, 31, 129.

Der Goldpurpur enthält nach den letzten Untersuchungen Fischer's[1]) nur Gold und Zinnsäure, kein Goldoxyd. Bei seiner Bildung ist, wie Stein hervorhebt, die Fällung der Zinnsäure bemerkenswerth. Er nimmt an, das Gold sei darin als moleculares rothes Gold enthalten, und mit dichroitischem gemengt, wenn das Präparat einen violetten Ton hat.

Die Auszeichnungen für Golderze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen des Metalles aus denselben, sind unter Gruppe I, „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „edle Metalle" S. 1013 dieses Berichtes und für „chemische Präparate".

---

1) Fischer, Dingl. Journ. CIIIC, 43.

Wismuth.

Von Dr. Clemens Winkler,

Professor an der königlichen Bergakademie zu Freiberg.

Obwohl das Wismuth bereits im 15. Jahrhundert bekannt war, wo man es Wismat, Bisemutum, auch Marcasita nannte, und obschon es lange Zeit hindurch als Nebenproduct bei der Darstellung des Smalteglases fiel, wo es sich als besondere Schicht unter der gleichfalls hierbei entstehenden Kobaltspeise ablagerte, so findet doch der eigentliche Abbau und die Verhüttung der Wismutherze erst seit kurzer Zeit statt. Die Entdeckung der leichtflüssigen Wismuthlegirungen und die Verwendungsfähigkeit der Wismuthverbindungen für medicinische Zwecke waren es insbesondere, welche allgemach eine besondere Wismuthindustrie ins Leben riefen, die, vor höchstens fünfzig Jahren beginnend, besonders während der letzten beiden Decennien zu beträchtlicher Ausdehnung gelangt ist.

Vorkommen. Das Wismuth ist ein ziemlich selten vorkommendes Metall und tritt zumeist in gediegenem Zustande oder als Oxyd auf der Erde auf. Man findet es im Granit, Gneiss und Glimmerschiefer, sowie im Uebergangsgebirge, in der Regel auf Kobalt- und Silbergängen. Der Hauptfundort für Wismutherze ist Schneeberg im sächsischen Erzgebirge und es werden dieselben daselbst auf den dem Sächsischen Blaufarbenwerks-Consortium gehörigen Kobaltgruben abgebaut; in untergeordneter Menge finden sie sich im ganzen Erzgebirge verstreut, so bei Schwarzenberg, Johanngeorgenstadt, Joachimsthal, Annaberg, Marienberg, Altenberg, Zinnwald. Auch in Thüringen (Friedrichrode), in Hessen (Bieber), im Schwarzwald (Wittich), im Harz (Hasserode), in Schweden (Greyers Klack, Riddarhyttan), in Norwegen (Modum, Drammen, Gjellebäck), in England (Penzance, Redrouth), in Ungarn (Rezbanya) und im Banat (Oravicza) hat man Wismutherze in geringen Quantitäten gefunden. Seit 1867 hat man auch in der Schweiz, in Frankreich, Sardinien, Spanien, Californien, Chile, Bolivia, Peru, Brasi-

lien, sowie in Australien Wismutherze entdeckt und zu gewinnen gesucht, theils aber ist das Vorkommen ein so spärliches, theils die Verunreinigung der Erze mit Blei, Kupfer, Zinn oder Antimon eine so beträchtliche, theils endlich der Abbau ein so schwieriger, oder der Transport ein so kostspieliger, dass dieselben bis jetzt nur in untergeordneter Menge zur Verhüttung gelangt sind. So hat man nach A. Carnot[1]) in Frankreich, südlich von Meymac (Corrège), in einem quarzigen Gange, der durch granitisches Gestein streicht, Wismutherze gefunden, die das Wismuth als Metall, Sulfid und Hydrocarbonat enthalten, gleichzeitig aber auch Arsen, Antimon und Blei führen; ferner tritt nach Forbes[2]) in zwei Dritteln der Höhe des Illampu, des höchsten Berges der Anden (25 000 Fuss hoch), ein Wismutherz mit 5 p. C. Tellurgehalt auf, dessen Gewinnung nur mit grossen Schwierigkeiten möglich sein würde; endlich findet sich antimonhaltiges Schwefelwismuth in einer Bergkuppe, die zu dem 19 000 Fuss hohen Chovolque in Bolivia (Provinz Chichas) gehört. Das Erz ist mit viel Quarz und etwas Kupferkies gemengt, sein Gehalt beträgt 18 bis 20 p. C., der des reinen Erzes über 40 p. C. Der Gang ist wenig mächtig und nur auf eine kurze Strecke untersucht. (Carl Francke, San Jonquin, Provinz Chichas, Bolivia)[3]).

Die natürlichen Wismuthvorkommnisse sind insbesondere:

1. Gediegen Wismuth, kommt häufig federförmig krystallisirt vor, so namentlich in Schneeberg (Federwismuth). Meist ist es von grosser Reinheit, dasjenige von Schneeberg, bis auf einen geringen Arsengehalt, vollkommen rein. Nach L. Svanberg[4]) enthält gediegen Wismuth von Greyers Klack in Dalekarlien (Schweden):

	I. (Cleve)	II. (Feilitzen)
Wismuth . . .	95·16	91·15
Eisen	1·80	4·03
Schwefel . . .	1·42	2·28
Quarz.	0·23	0·34
Kupfer	Spur	Spur.

2. Wismuthocker ist im Wesentlichen Wismuthoxyd, Bi_2O_3 mit einem grösseren oder geringeren Gehalte an Hydroxyd und Carbonat, so dass seine Zusammensetzung als eine sehr wechselnde bezeichnet werden muss.

3. Wismuthglanz. Bi_2S_3, tritt krystallisirt, aber nur in untergeordneter Menge auf.

---

[1]) Carnot, Compt. rend. LXXVIII, 169; Dingl. pol. J. CCXI, 347. [2]) Forbes, Dingl. pol. J. CLXXVI, 405. [3]) Francke, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1867, 336; Wagn. Jahresber. 1867, 149. [4]) Svanberg, Oefvers af Acad. Fösh. 1861, 159; Journ. prakt. Chem. LXXXVI, 381; Wagn. Jahresber. 1862, 196.

Noch seltener sind die Wismuthmineralien: Tellurwismuth, Nadelerz, Wismuthblende, Pucherit, Wismuthspath, Walpurgin, Rhagit u. s. w.

Hüttenmännische Gewinnung. Die Hauptproducenten von Wismuth sind die sächsischen Blaufarbenwerke Oberschlema und Pfannenstiel, in deren Besitz sich die grossen Wismuthfundstätten zu Schneeberg befinden. In früherer Zeit schied man das Wismuth durch Aussaigerung aus seinen Erzen ab, indem man diese in geneigt liegenden gusseisernen Röhren erhitzte, wobei das Wismuth sich verflüssigte und abfloss. Auf diese Weise gewann man natürlich nur den Theil Wismuth, welcher in gediegenem Zustande im Erze enthalten war und auch diesen bei Weitem nicht vollständig. Der Rest fiel als Nebenproduct bei der Verschmelzung der kobaltreichen Saigerrückstände auf Smalteglas, wobei das Wismuth sich unter der entstehenden Kobaltspeise ansammelte und wiederum durch Saigerung von dieser getrennt wurde. Das unvollkommene Verfahren der Erzsaigerung hat man jedoch längst verlassen.

Auf den sächsischen Blaufarbenwerken kommen zur Zeit sämmtliche Wismuth- und Wismuth-Kobalterze direct zur Verhüttung, nachdem man sie einem Röstprocess unterworfen hat, und werden in den Häfen der Smalteglasöfen einfach unter Kohle-, Eisen- und Schlackenzuschlag eingeschmolzen. Das reducirte Metall scheidet sich dabei unter der Schlacke in zwei scharfgetrennten Schichten ab; die obere besteht aus Kobaltspeise (Arsenkobalt mit Arsennickel und Arseneisen), die untere aus Wismuth. Da der Schmelzpunkt des Wismuths ein sehr niedriger ist, so sticht man dasselbe in flüssigem Zustande ab, sobald die darüber liegende Speiseschicht erstarrt ist. Die Trennung beider ist eine ganz vollkommene.

Das auf diese Weise erhaltene Rohwismuth ist ziemlich rein und enthält nur geringe Mengen Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Schwefel und Arsen. Der Bleigehalt ist in der Regel ein sehr niedriger und zuweilen ist es gänzlich bleifrei. Trotzdem unterwirft man es noch einem Läuterungsprocess, der darin besteht, dass man auf einer schwach geneigten Eisenplatte ein Holzfeuer entzündet und die Rohwismuthbrode langsam darin niederschmelzen lässt. Es fliesst dann ein beinahe chemisch reines Wismuth ab, während die fremden Beimengungen als Gekrätz auf der Eisenplatte zurückbleiben, das Arsen aber zur Verflüchtigung gelangt. Das in einer erwärmten eisernen Schüssel aufgefangene Raffinatwismuth wird hierauf in halbkugelförmige eiserne Formen ausgekellt, die im Boden das Wappen der sächsischen Werke tragen, welches sich im Wismuthbrode abformt. Diese Wismuthbrode haben ein Gewicht von 10 bis 12 Kg und bilden die fertige Handelswaare.

In Joachimsthal (Böhmen) gewinnt man Erze und Schlieche mit

einem Gehalte von 3 bis 25 p.C. Wismuth, 0·5 bis 7 p.C. Blei, 0·5 bis 2·5 p.C. Kobalt, 0·75 bis 5 p.C. Nickel, die früher an Ort und Stelle verhüttet wurden. Die Wismuthabscheidung erfolgte anfänglich ebenfalls durch Röhrensaigerung, wobei jedoch wismuthreiche Rückstände fielen, deren Wismuthgehalt Patera[1]) durch Verschmelzung derselben mit Eisen- und Schlackenzuschlag zu gewinnen suchte. Später schmolz Vogl[2]) die gepochten Erze direct, je nach Gehalt, mit 58 p.C. Eisendrehspähnen, 15 bis 50 p.C. Soda, 5 p.C. Kalk und 5 p.C. Flussspath in Graphittiegeln, die in Zugöfen erhitzt wurden, und gab auf die Beschickung einige grössere Eisenstücke. Noch später[3]) liess man der Schmelzung eine Röstung vorausgehen. Die Erze wurden in Posten von 100 bis 250 Kg abgeröstet, dann mit Soda und Eisendrehspähnen in 700markigen Graphittiegeln eingeschmolzen und die uranhaltige Schlacke zur Uranfabrikation (k. k. Uranfabrik Joachimsthal) gegeben[4]). Man erhielt als metallische Producte Speise und darunter eine Schicht Wismuth, die abgeschlagen oder abgesaigert wurde. Da dieses Wismuth stark bleihaltig war, so unterwarf man es in Posten von 200 bis 250 Kg einem Abtreibeprocess. Hierbei trat zuerst Bleiglätte (grüne Glätte) auf, danach folgte wismuthhaltige Bleiglätte (braune Glätte) und zuletzt erschien reine Wismuthglätte. Das verbleibende bleifreie Wismuth wurde in quadratische Blöcke mit der Marke K. H. J. von 5 Kg Gewicht gegossen, die Glätte aber mit Quarz, Eisendrehspähnen und Kalk oder Flussspath reducirt und das Product wieder zum Abtreiben gegeben. Dieses Verfahren fand $4^1/_2$ Jahre lang Anwendung und das jährliche Wismuthausbringen stellte sich im Durchschnitt auf circa 3000 Kg; seit dem Jahre 1868 hat man aber in Joachimsthal die Verhüttung der Wismutherze völlig aufgegeben und liefert diese an die Freiberger Hütten oder an die sächsischen Blaufarbenwerke.

Auf den königl. sächsischen Hüttenwerken zu Freiberg (Muldner Hütten) ist zwar keine eigentliche Verhüttung von Wismutherzen im Gange, doch verarbeitet man daselbst Blei- und Silbererze, die, wie z. B. die Joachimsthaler, sowie auch andere, namentlich amerikanische, einen geringen Wismuthgehalt besitzen, welcher sich schliesslich beim Abtreiben des Werkbleies im Blicksilber concentrirt. Beim Feinbrennen dieses letzteren verwandelt sich das Wismuth in Oxyd, das neben Bleiglätte vom Mergelherde des Ofens aufgesaugt wird. Man verarbeitet deshalb diesen Herd — die Testasche — auf Wismuth und schlägt dabei den Extractionsweg ein. Die Testasche besitzt einen Wismuthgehalt von 5 bis 20 p.C. Dieselbe wird in gepochtem Zustande mit mässig verdünnter Salzsäure behandelt und zwar wendet man auf 100 Kg Testasche 100 Kg concentrirte Salzsäure und 20 Kg Wasser

---

[1]) Patera, Dingl. pol. J. CLXIV, 394. [2]) Vogl, Dingl. pol. J. CLXVII, 187. [3]) Dingl. pol. J. CXC, 73. [4]) Vergl. d. Aufsatz über Uran, S. 836 d. Ber.

an. Die erhaltene Lösung verdünnt man bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser, überlässt sie der Abklärung und verdünnt die abgezogene Flüssigkeit durch weiteren Wasserzusatz bis zur völligen Ausfällung des Wismuths. Den Rückstand wäscht man mit salzsäurehaltigem Wasser aus oder unterwirft ihn, wenn nöthig, einer zweiten Behandlung mit Salzsäure. Die erhaltenen Niederschläge von Wismuthoxychlorid werden, um sie von einem anhaftenden Blei- und Eisengehalt zu befreien, nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung wieder mit Wasser ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen reducirt man das nun reine Wismuthoxychlorid unter Zuschlag von Kohle, Soda und Glas in eisernen Tiegeln und giesst das Wismuth in Barren mit der Marke „Saxonia“ [1]). Auch in Altenberg (sächs. Erzgebirge) erfolgt die Wismuthgewinnung auf nassem Wege durch Extraction der dortigen gerösteten Zinnschlieche mit Salzsäure und Fällen der Lösung mit Wasser.

In Frankreich verarbeitet man die südlich von Meymac (Corrège) vorkommenden oxydischen Wismutherze auf folgende Weise: Das zerkleinerte Mineral wird in steinernen Geschirren dreimal nach einander mit Salzsäure in gelinder Wärme behandelt und in die filtrirte Flüssigkeit eiserne Stäbe gestellt. Das gefällte Wismuth wird ausgewaschen, durch einen Leinenbeutel abgepresst, rasch getrocknet und in einem Graphittiegel unter Kohlendecke bei Rothgluth eingeschmolzen. Bis Schluss 1873 wurden 250 Kg gewonnen [2]).

Die Zurückgewinnung des Wismuths aus Legirungen suchte de Luynes [3]) dadurch zu erreichen, dass die gekörnte Legirung (10·15 Bi, 57·23 Sn, 31·15 Pb) mit dem doppelten Gewichte Salzsäure erwärmt wurde, wobei die Temperatur von 90° nicht überschritten werden darf, weil die Legirung sonst schmilzt. Bei dieser Behandlung löst sich ein Theil des Zinns. Man decantirt und wiederholt die Operation mit der Hälfte Säure. Aus den erhaltenen Lösungen krystallisirt Zinnchlorür aus. Der Rückstand wird mit Königswasser behandelt, erst in der Kälte, dann in der Wärme, und auch diese Behandlung wird zweimal vorgenommen. Die Lösung enthält jetzt Wismuthchlorid, Zinnchlorid und Bleichlorid; man versetzt sie mit einer entsprechenden Menge Wasser, wobei sich das Wismuth als Oxychlorid ausscheidet, während Zinn und Blei in Lösung bleiben. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Kreide und Kohle reducirt oder durch Zink und Salzsäure zersetzt, worauf das abgeschiedene Wismuthpulver

---

[1]) Vergl. Kast u. Bräuning, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870, XVIII, 193; Wagn. Jahresber. 1871, 197. Ferner: Carnot, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1865, 435; Wagn. Jahresber. 1865, 435. [2]) Carnot, Compt. rend. LXXVIII, 169; Dingl. pol. J. CCXI, 347. [3]) De Luynes, Dingl. pol. J. CLXVII, 289.

durch Einschmelzen vereinigt werden muss. Die Zinnlösungen kann man ebenfalls durch Zink fällen [1]).

Das in den Handel kommende Wismuth zeigt verschiedene Reinheit. So enthielt:

	Sächsisches Wismuth [2])	Joachimsthaler Wismuth [3])	Peruanisches Wismuth [4])
Wismuth	99·77	99·32	93·372
Eisen	Spur	Spur	2·058 (Eisen und Kupfer)
Kupfer	0·08	Spur	
Blei	—	0·30	—
Silber	0·05	0·38	—
Antimon	—	—	4·570 (Antimon und Zinn)
Zinn	—	—	
Schwefel	0·10	—	—

Sind diese geringen Verunreinigungen auch ohne wesentlichen Einfluss auf die Güte und Brauchbarkeit des in den Handel kommenden Wismuthmetalls, so machen dieselben doch, in Folge des eigenthümlichen Verhaltens der Wismuthlegirungen, eine gewisse Vorsicht bei der Probenahme, behufs chemischer Untersuchung des Handelswismuths nöthig. Dies gilt namentlich für die bleihaltige Waare. Mit Blei giebt das Wismuth eine Legirung, deren Schmelzpunkt beträchtlich unter demjenigen des reinen Wismuths liegt. Beim Erstarren bleihaltigen Wismuths krystallisirt deshalb zuerst fast reines Wismuth aus, während, gewissermaassen als Mutterlauge, eine bleireichere Legirung bleibt, welche die Decke des erstarrenden Metalls durchbricht und als flüssige Tropfen auf die Oberfläche tritt. Wismuth mit nur 1 p. C. Bleigehalt stösst beim Erstarren Tropfen aus, in denen sich 25 bis 30 p. C. Blei vorfinden, weshalb man bei Untersuchung der Handelswaare das Probematerial nie diesem zuletzt erstarrten Theil entnehmen darf, wenn man nicht ein ganz falsches Resultat erhalten will.

Gerade umgekehrt verhält sich silberhaltiges Wismuth. Der zuerst krystallisirende Theil enthält das meiste Silber und der flüssig bleibende Rest ist fast frei davon. Wollte man also das Wismuth einer Art

[1]) Vergl. ferner Achille Bulard, Répert. de chim. appl. 1862, 427; Wagn. Jahresber. 1862, 329. [2]) v. Sill, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1864, 323; Wagn. Jahresber. 1864, 139. [3]) Desgl. [4]) G. Barth, Wittstein's Vierteljahrsschrift 1869, XVIII, 560; Dingl. pol. J. CXCIV, 85; Wagn. Jahresber. 1870, 157.

Pattinsonprocess unterwerfen, so würde das Ergebniss ein dem Bleipattinsoniren entgegengesetztes sein [1]).

Reinigung des Wismuths. Dasjenige Wismuth, welches pharmaceutischen Zwecken dienen soll, muss nothwendig noch einem Reinigungsprocess unterworfen werden, wodurch man ihm die letzten Spuren von Arsen entzieht. Gewöhnlich schmilzt man das (zweckmässig gepulverte) Wismuth mit einem Zusatz von 5 bis 30 p. C. Salpeter um, statt des Salpeters lässt sich auch Wismuthoxyd, basisches Wismuthnitrat oder Pyrolusit verwenden. Herapath [2]), welcher übrigens in einigen Wismuthpräparaten Thallium fand, empfiehlt, die basischen Wismuthsalze, die in der Medicin Anwendung finden sollen, zweimal mit Kali- oder Natronlauge zu kochen, wodurch das salpetersaure Salz ganz, das kohlensaure zum Theil zersetzt wird. Man wäscht aus, löst das erhaltene Oxyd wieder in Salpetersäure und fällt die Lösung mit Wasser. Die über dem Niederschlage stehende saure Flüssigkeit lässt sich (nach dem Concentriren?) aufs Neue zum Auflösen von Oxyd verwenden.

C. Méhu [3]) empfiehlt ein anderes Verfahren zum Reinigen des Wismuthmetalls, insbesondere von Schwefel und Arsen: 2 Thle. gepulvertes Wismuth werden mit 1 Thl. Weinstein zum starken Glühen erhitzt, wobei man eine von Wismuthsulfid schwarz gefärbte Schlacke und reines, etwas Alkalimetall haltendes Wismuth erhält. Geschieht das Schmelzen bei sehr hoher Temperatur in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel, so erhält man eine Legirung von Kalium und Wismuth. Erhitzt man diese an der Luft, so oxydirt sich zunächst das Kalium und gleichzeitig geht in das entstehende Kaliumoxyd der gesammte Schwefel- und Arsengehalt des Wismuths über, so dass man ein reines Wismuthmetall erhält. Der Weinstein würde sich vielleicht durch ein Gemisch von Kaliumcarbonat und Kohle ersetzen lassen. Von Blei und Kupfer lässt sich das Wismuth auf diese Weise nicht befreien. Ein Arsengehalt des Wismuths soll sich übrigens nach Méhu mit ziemlicher Sicherheit dadurch nachweisen lassen, dass man eine Probe des Metalls in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre stark erhitzt, wobei das Arsen entweicht und sich in Form von arseniger Säure als weisser, krystallinischer Ring oberhalb des Wismuths ans Glas ansetzt.

Wichtig würde es sein, ein Verfahren zur Gewinnung des Silbergehaltes des Wismuths zu besitzen, welcher bis zu mehreren Procenten steigen kann. Der nasse Weg ist in diesem Falle zu umständlich und zu kostspielig; das Abtreiben des Wismuths auf einem Mergelherde

---

[1]) Vergl. auch Kayser, Dingl. pol. J. CXCIII, 258. [2]) Herapath, Dingl. pol. J. CLXIX, 40. [3]) Méhu, Annuaire Pharm. 1873, 23; Dingl. pol. J. CCXI, 187.

führt allerdings leicht zum Ziele, doch ist dasselbe bei der Flüchtigkeit dieses Metalls mit zu grossen Verlusten verbunden. Vielleicht liesse sich auf silberhaltiges Wismuth das Verfahren der Werkbleientsilberung mittelst Zink anwenden, zumal Zink und Wismuth wenig Neigung haben, sich zu verbinden. Nach A. Matthiessen und M. v. Bose [1]) vermag beim Zusammenschmelzen Zink 2·4 p. C. Wismuth und umgekehrt Wismuth 8·6 bis 14·3 p. C. Zink aufzulösen.

Production. Ueber die Höhe der Wismuthproduction lässt sich schwierig eine zuverlässige Angabe machen. Neben den Hauptproducenten, den sächsischen Blaufarbenwerken, existiren viele kleine Etablissements, die etwas Wismuth ausbringen, ja in der Gegend von Johanngeorgenstadt und Platten verzweigt sich die Verschmelzung der Wismutherze bis in die Kochöfen bürgerlicher Haushaltungen. Gerade diese Mikrometallurgie ist es aber, die am meisten von sich zu reden weiss und deshalb hinsichtlich ihrer Production gewöhnlich weit überschätzt wird. Fast in noch höherem Grade ist dies aber neuerdings der Fall bezüglich der Erzzufuhr von Südamerika und Australien und der Wismuthgewinnung in England. Im Jahre 1867 tauchten die ersten ausländischen Wismutherze in Gestalt kleiner Probesendungen auf; Ende desselben Jahres wurde mit grosser Ostentation verkündet, dass in England die erste australische Wismutherzlieferung eingegangen und ein weiteres Schiff mit gleicher Ladung von Adelaide unterwegs sei. Im Jahre 1869 sehen wir ebenso geräuschvoll das bolivianische und peruanische Wismuth den Londoner Markt betreten und die altbewährte sächsische Waare momentan zurückdrängen; aber schon in Kurzem ergiebt sich, dass das aus südamerikanischen Erzen erschmolzene Wismuth sehr stark mit Zinn, Antimon und Kupfer verunreinigt sei, und in Folge dessen sinkt die Nachfrage. Dies war wohl auch die Ursache davon, dass 1870 die Erzzufuhr von Peru ganz ausblieb. Später begannen die Lieferungen zwar wieder, es gelang auch, aus den transatlantischen Erzen ein reineres Metall darzustellen, aber heute noch steht das erzeugte Quantum in gar keinem Verhältniss zu dem Lärm, den man seinethalben schlägt. Aus der Wismutheinfuhr nach Frankreich [2]), welches den Hauptconsumenten für diesen Artikel bildet, lässt sich berechnen, dass das Wismuthquantum, welches in England aus überseeischen Erzen dargestellt wird, ungefähr die Höhe von 2500 Kg pro Jahr erreichen dürfte.

Die gesammte Wismuthproduction beläuft sich auf ungefähr 25000 Kg, wovon auf

[1]) Matthiessen und v. Bose, Journ. prakt. Chem. LXXXV, 325; Wagn. Jahresber. 1862, 197. [2]) Vergl. die Droguenberichte v. Gehe & Co. Dresden.

die sächsischen Blaufarbenwerke . . .	18 000	Kg
Freiberg	2 500	„
England	2 500	„
Johanngeorgenstadt	1 500	„
Altenberg	500	„

kommen.

Industrielle Verwendung. Weitaus die grösste Menge des producirten Wismuths dient medicinischen und kosmetischen Zwecken und es wird dasselbe zu diesem Behufe vorzugsweise in basisches Wismuthnitrat — *Magisterium Bismuthi*, *Bismuthum subnitricum*, *Sousnitrate de Bismuth* — verwandelt und als Pulver oder in Zeltchenform (*en pâte*) in den Handel gebracht. Dieses Präparat wird als vorzügliches Heilmittel bei Dysenterie und Cholera angewendet und ist als solches namentlich in heissen Klimaten hochgeschätzt. Nach Gehe & Co. in Dresden [1]) beläuft sich die regelmässige Jahreslieferung für die französische Armee auf 1250 Kg *Sousnitrate de Bismuth*, wovon der grösste Theil bei den algerischen Truppen verbraucht wird. Während des amerikanischen Krieges hat es sich in den Feldspitälern vorzüglich bewährt; schon wenige Gran hoben den Durchfall und grössere Mengen heilten selbst chronische Diarrhöen [2]). Trotzdem würde der zeitweilige enorme Verbrauch von basischem Wismuthnitrat unerklärlich erscheinen, wenn sich nicht herausgestellt hätte, dass Frankreich, und insbesondere Paris, die Wismuthpräparate als eine Art Lieblingsmedicament consumiren. Der *Crème de Bismuth* und das *Sousnitrate de Bismuth en pâte* des Dr. Quesneville in Paris kamen namentlich im Jahre 1862 plötzlich in Aufnahme und die Fabrikanten façonnirter Wismuthpräparate nach Art der Pariser Specialitäten machten grossen Gewinn [3]). Auch jetzt noch ist der Wismuthverbrauch für diesen Zweck, wenn nicht im Wachsen, so doch keinenfalls im Abnehmen begriffen, zumal sich die Heilkraft des Wismuths im Laufe der Jahre thatsächlich bewährt hat. Ausser dem basischen Wismuthnitrat finden das gerbsaure und valeriansaure Wismuth, sowie das citronensaure Wismuth-Ammonium medicinische Verwendung.

Das basische Wismuthnitrat wird ferner in reichlichem Maasse verbraucht als weisse Schminke und kommt für diesen Zweck unter den Bezeichnungen Schminkweiss (*Blanc d'Espagne*, *Blanc de fard*) in den Handel. Diese Verwendung erreichte ihre grösste Höhe und bewirkte ein beträchtliches Steigen des Wismuthpreises, als vom Jahre 1866 ab der grotesk weiss geschminkte Clown die stehende komische

[1]) Gehe & Co., Droguenber. April 1869. [2]) Gehe & Co., Droguenber. April 1865. [3]) Gehe & Co., Droguenber. August 1862.

Figur der Arenen ward [1]). Zu bemerken ist, dass man das basische Wismuthnitrat zuweilen mit Calciumphosphat verfälscht.

Nicht unbeträchtliche Mengen Wismuth dienen ferner zur Darstellung leichtflüssiger Legirungen, die man in den verschiedenartigsten Verhältnissen zusammensetzt und deren Schmelzbarkeit demgemäss eine wechselnde sein kann. Die Legirung von 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn (Newton's Metall) schmilzt bei 94·5°, diejenige von 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn (Rose's Metall) bei 93·7° die von 5 Thln. Wismuth, 3 Thln. Blei, 2 Thln. Zinn bei 91·6°. Ein Zusatz von Cadmium vermag die Schmelzbarkeit noch zu erhöhen; so schmilzt die Legirung von 15 Thln. Wismuth, 8 Thln. Blei, 4 Thln. Zinn, 3 Thln. Cadmium (Wood's Metall) schon bei 68°. Noch tiefer sinkt der Schmelzpunkt, wenn man diesen Metallgemischen Quecksilber zufügt. Es dienen diese Legirungen zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten, Druckformen, Stereotypplatten, und sie eignen sich für diesen Zweck ganz besonders, nicht allein ihrer leichten Schmelzbarkeit halber, sondern auch, weil sie sich beim Erstarren beträchtlich ausdehnen und sich dabei in die feinsten Vertiefungen eindrücken. Nothwendig ist hierbei, dass man den Abklatsch erst dann nimmt, wenn das Metall der Erstarrungstemperatur nahe kommt und teigig zu werden beginnt. Ueberhaupt ist das Erstarren solcher Legirungen mit einer nicht unbeträchtlichen Kraftwirkung verbunden; giesst man sie in flüssigem Zustande in Glasgefässe, so werden diese beim Starrwerden des Metalls mit ziemlicher Heftigkeit zersprengt und die krystallisirende Legirung zeigt hierbei dieselbe treibende Wirkung, wie z. B. gefrierendes Wasser, eine Eigenschaft, die unter gewissen Umständen vielleicht verwerthet werden könnte.

Auch als Schnellloth finden diese Legirungen Anwendung und sie gestatten das Löthen unter heissem Wasser, dem man dabei einige Tropfen Salzsäure zuzusetzen hat. Platten aus einer Legirung von Wismuth, Blei und Zinn, die man von einem bestimmten Schmelzpunkt herstellen kann, hat man auch als Sicherheitsverschluss bei Dampfkesseln angebracht. Sobald der Dampf eine ihrer Schmelztemperatur entsprechende Spannung erreicht, schmelzen sie und die gebildete Oeffnung gestattet dem Dampf freien Austritt. Brooks [2]) (französ. Patent vom 23. Mai 1872) will einen zur Anfertigung von Klingen tauglichen Stahl herstellen, indem er 34 Thle. Bessemereisen mit 34 Thln. Gusseisen, 56 Thln. Flussspath, 15 Thln. Mangan, 32 Thln. Holzkohle und 28 Thln. Wismuth zusammenschmilzt (!). Leichtflüssige Wismuthlegirungen benutzt man endlich zum Anlassen des gehärteten Stahls, wie man auch die bekannten Schreibstifte daraus an-

---

[1]) Gehe & Co., Droguenber. April 1866. [2]) Brooks, Ber. chem. Ges. 1873, 1478; Dingl. pol. Journ. CCXI, 322.

fertigt, die, anstatt der Graphitstifte, zum Schreiben auf besonders präparirtem, mit Knochenasche überzogenem Papier dienen.

Einen nicht unwesentlichen Wismuthverbrauch hat auch die Einführung der Porcellanlüsterfarben mit sich gebracht, welche ursprünglich von Brianchon herrührt. Ueber die Decoration mit diesen Lüstern hat Salvétat anlässlich der Pariser Ausstellung 1867 referirt [1]. Der Wismuthlüster dient theils für sich als glänzender, farbloser, irisirender Ueberzug auf Porzellan, theils als Bestandtheil verschiedener Combinationslüster, z. B. des Wismuthoxyd-Chromoxydlüsters, der citronen- bis schwefelgelb ist. Man kann den Wismuthlüster nach Schwarz [2]) darstellen, indem man 1 Thl. basisches Wismuthnitrat mit 6 Thln. Harz verreibt und das Gemisch im Sandbade möglichst gelinde erhitzt, bis nur noch eine geringe Menge Ungelöstes fühlbar ist. Hierzu wird dann eine geeignete Menge Lavendelöl gesetzt. Zweckmässig ist folgendes Mischungsverhältniss: 0·23 g Wismuthsalz, 1·53 g Harz, 3·20 g Lavendelöl. Setzt man zu Wismuthlüster Glanzgold und zwar in solchem Verhältniss, dass auf 1 Thl. metallisches Gold, 1 Thl. Wismuthoxyd kommt und der gemischte Lüster etwa 5 p. C. Gold und 5 p. C. Wismuthoxyd enthält, so bekommt man einen ausgezeichnet schönen Kupferlüster mit goldig-kupferfarbenem Reflex. Werden auf 1 Thl. Gold 2 bis 3 Thle. Wismuthoxyd angewendet, so erhält man beim Einbrennen einen mehr blauvioletten, spiegelnden Ueberzug, der aber noch immer goldigen Reflex zeigt. Ueberwiegt das Gold, so dass etwa 2 Thle. Gold auf 1 Thl. Wismuth kommen und verdünnt man die Mischung bis zu $^1/_2$ bis $^1/_4$ p. C. Goldgehalt, so erhält man beim Aufbrennen ein reines Rosenroth. Waltet dagegen das Wismuth vor (3 bis 4 Thle. Wismuthoxyd auf 1 Thl. Gold), so entsteht nach dem Verdünnen und Aufbrennen ein sehr schönes, helles Blau. Bei der röthlichen Nuance empfiehlt sich als Verdünnungsmittel Schwefelbalsam, bei Blau kann man ohne Bedenken Lavendelöl benutzen.

Uebrigens sind die Wismuthverbindungen noch weit ausgedehnterer Verwendung fähig, als sie bis jetzt gefunden haben. So dürfte das Wismuthnitrat, in Folge seiner ätzenden Eigenschaften, in vielen Fällen den theuren Höllenstein zu ersetzen im Stande sein; es lässt sich dasselbe, allerdings unter theilweisem Zerfallen in basisches und saures Salz, in gelinder Hitze schmelzen und gleich dem Silbernitrat in Stangen giessen, die, wenn der Hitzegrad richtig getroffen war, vollkommene Festigkeit besitzen und stark ätzend wirken. Besonders aber verdient das Wismuthoxyd als geeignetes Material für die Herstel-

[1]) Salvétat, Bullet. de la Société d'encouragement 1867, 490.
[2]) Schwarz, Dingl. pol. J. CXCVII, 251; D. Ind. Ztg. 1870, 358; Wagn. Jahresber. 1871, 304 u. 309.

lung specifisch schwerer, stark lichtbrechender Gläser die höchste Aufmerksamkeit. Flintglas und Strass, in denen das Blei durch Wismuth ersetzt war, zeigten ein ungleich höheres Lichtbrechungsvermögen, als die entsprechenden Bleigläser, und überdies lässt sich das Wismuthoxyd in erheblich grösserer Menge in diese Silicate einführen, ohne dass diese, wie bleireiche Gläser, allzuweich werden und in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre anlaufen. Auf diese Weise gelingt es, Gläser von sehr hohem Volumgewicht darzustellen; wird ausserdem in denselben das Kalium durch Thallium ersetzt, so erhält man ein Product von Volumgewicht 5·0 bis 5·2, welches in geschliffenem Zustande das wundervollste Farbenspiel zeigt. Die Einführung des Wismuths und wo möglich auch die des jetzt leicht zu beschaffenden Thalliums in die optischen Werkstätten dürfte eine ganz ausserordentliche Verbesserung der optischen Instrumente zur Folge haben, wie denn das Wismuth-Thalliumglas auch den jetzigen Pierre de Strass an Schönheit weit übertreffen würde.

Handel. Während das Wismuth in früherer Zeit ungefähr den Werth des Zinnes hatte und bei der geringen Menge, in der es erzeugt und verwendet wurde, im Handel eine ganz untergeordnete Rolle spielte, hat sich dies seit einer Reihe von Jahren beträchtlich geändert. 1858 trat eine plötzliche Werthserhöhung des Wismuths ein und sein Preis stieg bis zum Jahre 1862 von 6 Mark auf 18 Mark pro Kilogramm. Von diesem Zeitpunkte eben datirt die Verwendung des Wismuths als Medicament in der heutigen, ausgedehnten Weise, und es nahm diese anfänglich so überhand, dass die Production nicht ausreichte und man sich vorübergehend zur Zurückgewinnung des Wismuths aus von früher vorhandenen Legirungen genöthigt sah, bis Production und Consum sich gegeneinander ins richtige Verhältniss gestellt hatten. Aber auch dann noch blieb der Wismuthhandel insofern ein schwieriger, viele Umsicht erfordernder, als eine plötzlich auftretende Dysenterie stürmische Nachfrage und rapides Klettern der Preise herbeizuführen vermochte, worauf zuweilen eben so schnell und auf unbestimmte Zeit ein totaler Geschäftsstillstand folgte. In ungefährem Durchschnitt kann man annehmen, dass der Preis eines Kilogramms Wismuth während der letzten Jahre zwischen folgenden Ziffern schwankte:

1865	22 Mark	1870	26 Mark
1866	27 „	1871	25 „
1867	30 „	1872	21 „
1868	36 „	1873	20 „
1869	38 „	1874	18 „

Der Verkauf des von den Blaufarbenwerken producirten Wismuthmetalls liegt zur Zeit in den Händen des sächsischen Hauptblaufarbenlagers, Vetter & Co. & Kraft in Leipzig, während derjenige des Freiberger Wismuths vom Handelsbureau der königl. sächsischen Hüttenwerke in Freiberg besorgt wird.

Freiberg, Mai 1874.

Die Auszeichnungen für Wismutherze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für Ausbringen des Metalles aus denselben, sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

Arsen.

Von Dr. Clemens Winkler,
Professor an der königlichen Bergakademie zu Freiberg.

Obwohl das Arsen und insbesondere seine Verbindungen mit Schwefel und Sauerstoff schon seit langer Zeit bekannt sind, so fällt das genauere Studium dieses Elements doch der Hauptsache nach in das letztvergangene Jahrhundert. Als besondere Eigenthümlichkeit wurde stets sein Vermögen, direct aus dem festen in den gasförmigen Zustand überzugehen, bezeichnet und man hielt es in Folge dessen für unschmelzbar. J. W. Mallet [1]) hat indess nachgewiesen, dass das Arsen beim Erhitzen unter erhöhetem Druck geschmolzen erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt liegt zwischen demjenigen des Antimons und des Silbers. Das regulinische Arsen ist stahlgrau, stark glänzend, hat 5·709 Vol.-Gew. und lässt sich unter dem Hammer schwach platten, bevor es springt.

Das Arsen und alle seine Verbindungen sind giftig und mussten namentlich früher vielfach verbrecherischen Zwecken dienen. Als gute Methode zur Ausmittelung des Arsens in Vergiftungsfällen empfiehlt Buchner [2]) von Neuem die von Graham für diesen Zweck vorgeschlagene Dialyse.

Vorkommen. Das Arsen ist ein sehr verbreiteter Körper und findet sich sowohl in elementarem Zustande, als gediegen Arsen (Scherbenkobalt), mit Schwefel verbunden (Realgar, Auripigment), besonders aber in Gestalt von Arsenmetallen und Schwelarsenmetallen in der Natur vor. Die beiden letzteren bilden die eigentlichen Arsenerze und, ausser den verschiedenen Verbindungen des Arsens mit Kobalt und Nickel, ist es namentlich der Arsenkies, $Fe_2As_2S_2$, welcher zur Gewinnung des Arsens und seiner Verbindungen benutzt wird. Natürliche secundäre Erzeugnisse sind endlich die arsensauren Salze, welche in ausserordentlicher Verbreitung und nament-

[1]) Mallet, American Chemist 1872, Dec. 232; Dingl. pol. J. CCV, 575; Wagn. Jahresber. 1873, 211. [2]) Buchner, Dingl. pol. J. CLXVI, 143.

lich da auftreten, wo arsenhaltige Erze brechen. In untergeordneter Menge finden sie sich auch in vielen Eisensteinen, in der Ackererde, in manchen Mineralquellen etc.

Technische Gewinnung des Arsens und seiner Verbindungen. Die Darstellung des Arsens (metallischen Arseniks, Fliegensteins, Cobaltum) ist eine Fabrikation von beschränkter Ausdehnung und erfolgt zumeist durch Erhitzung von Arsenkies in thönernen Röhren oder Muffeln, die doppelreihig in einem Galeerenofen liegen und mit Blechvorlagen versehen sind, in welchen das sich sublimirende Arsen zur Verdichtung gelangt. Auf den königlich sächsischen Schmelzhütten zu Freiberg (Muldnerhütten) verwendet man hierzu Erze von durchschnittlich 35 p. C. Arsengehalt (76 p. C. Arsenkies entsprechend) [1].

Arsenige Säure, As_2O_3 (weisser Arsenik, Rattengift), entsteht bei der Abröstung arsenhaltiger Erze und ist diejenige Arsenverbindung, welche in umfänglicher Weise hüttenmännisch gewonnen wird. Man condensirt sie in langen Canälen (Giftfängen) oder Thürmen (Giftthürmen) und erhält dabei das weisse Arsenmehl oder Giftmehl, welches Arsenigsäureanhydrid im krystallinischen Zustande ist. Sehr bedeutende Mengen arseniger Säure fallen jetzt als Nebenproduct beim Betriebe der königlich sächsischen Hüttenwerke zu Freiberg. Man benutzt bei ihrer Darstellung zum geringeren Theil eigentliche Arsenerze und zwar solche, welche sich wegen ihres Bleigehaltes (18 bis 20 p. C. Blei und 12 p. C. As) nicht für die Realgar- und Fliegensteinfabrikation eignen; zum grössten Theile dient als Material der 75 p. C. arsenige Säure enthaltende Flugstaub aus Kiln's, Schütt- und Fortschauflungsöfen, während der zu arsenarme Flugstaub aus den Schmelzöfen in den Schmelzprocess zurückgeht, ebenso der an arseniger Säure arme, aber an arsensauren Salzen reichere Flugstaub aus den den Röstöfen zunächst befindlichen Canaltheilen. Arsenerze sowohl als Flugstaub werden in einem Flammofen mit Cokegasfeuerung mit 4 m langen und 2·8 m breiten Herde, welcher 900 Kg Röstgut fasst und täglich vier Mal beschickt wird, sublimirt und die in Folge der Gasfeuerung sehr weisse arsenige Säure in 225 m langen Condensationscanälen verdichtet. Das erhaltene Arsenmehl wird theils direct verkauft, theils auf weisses Arsenglas verarbeitet. Das Arsenglas ist Arsenigsäureanhydrid in amorphem Zustande. Man erhält es durch Sublimation des Arsenmehls aus eisernen Kesseln bei hinlänglich hoch gehaltener Temperatur, wobei jedoch die gleichzeitige Entstehung krystallinischer arseniger Säure unvermeidlich ist. Die Sublimationskessel müssen aus möglichst graphitarmem Gusseisen hergestellt werden, weil ein Graphitgehalt

---

[1]) Kast u. Bräuning, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate 1870, XVIII, 188 bis 190; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1871, 245; Wagn. Jahresber. 1871, 195.

reducirend wirkt und das Arsenglas in Folge dessen dunkel ausfällt [1]). Das Arsenglas zeichnet sich namentlich durch grössere Dichtigkeit aus und wird deshalb in gepulvertem Zustande dem Arsenmehl vielfach vorgezogen; es bildet farblose oder gelbliche, fast durchsichtige Stücke und wird beim Liegen an der Luft von aussen nach innen zu trübe, porzellanartig, indem die amorphe arsenige Säure in die krystallinische Modification übergeht. Beide Modificationen unterscheiden sich nach L. A. Buchner [2]) durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Es bedarf, wenn man sie einen Tag lang mit Wasser von 15° in Berührung lässt,

1 Thl. krystallisirte arsenige Säure 355 Thle. Wasser
1 „ amorphe „ „ 108 „ „

zur Lösung. Sättigt man Wasser in der Siedehitze damit und lässt dann die Lösungen 24 Stunden bei 15° stehen, so enthalten dieselben beziehungsweise

1 Thl. krystallisirte arsenige Säure auf 46 Thle. Wasser
1 „ amorphe „ „ „ 30 „ „

Lässt man arsenige Säure aus einer wässerigen Lösung auskrystallisiren, die gleichzeitig organische Farbstoffe enthält, so vermag sie nach A. Scheurer-Kestner [3]) der gefärbten Flüssigkeit den Farbstoff in gewissem Grade zu entziehen und dann in gefärbten Krystallen anzuschiessen. So krystallisirt sie aus einer braunen, brenzliche Producte enthaltenden Lösung braun, aus Fernambukabkochung roth, aus Curcumalösung gelb, aus Indigschwefelsäure enthaltenden Flüssigkeiten blau und in allen diesen Fällen erscheint die Mutterlauge fast farblos. Sind neben arseniger Säure Salze in Lösung, die gleichzeitig mit krystallisiren, so erscheinen deren Krystalle ungefärbt.

Dass die arsenige Säure mit Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung einzugehen vermag, beobachtete F. Reich [4]). Es fand sich dieselbe in schönen Krystallen in einem Röstcanal der Muldner Hütten bei Freiberg; sie bestand aus 27·81 p.C. SO_3 und 72·13 p.C. As_2O_3 und ward durch Wasser sofort zerlegt, indem Schwefelsäure in Lösung ging und Arsenigsäureanhydrid zur Abscheidung gelangte.

Arsensäure, H_3AsO_4, wurde bisher immer dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure oder besser mit Königswasser. Behufs fabrikmässiger Gewinnung empfiehlt nun Girardin [5]), die arsenige Säure in der Siedehitze in Salzäure zu lösen und

---

[1]) Vergl. Kast u. Bräuning, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuss. Staate 1870, XVIII, 188 bis 190; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1871, 245; Wagn. Jahresber. 1871, 195. [2]) Buchner, Dingl. pol. J. CCXI, 248. [3]) Scheurer-Kestner, Wagn. Jahresber. 1862, 331. [4]) Reich, Journ. pr. Chem. 1863, 176. [5]) Girardin, Bullet. Société d'Encour. 1865, 36; Dingl. pol. J. CLXXVI, 47 u. 407; Wagn. Jahresber. 1865, 397.

in die Flüssigkeit so lange Chlorgas einzuleiten, bis eine neutralisirte Probe Kaliumbichromat nicht mehr grün färbt, die Salzsäure wird hierauf abdestillirt und man erhält die Arsensäure im Rückstande. Auch durch Glühen von Bariumarsenit an der Luft und durch Zerlegung des entstandenen Bariumarseniats mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure lässt sich Arsensäure darstellen. Auf ähnliche Weise, durch Umsetzung des Bariumarseniats mit Kalium- oder Natriumsulfat, liessen sich vielleicht die löslichen arsensauren Salze erhalten, wie solche in der Zeugdruckerei ausgedehnte Anwendung finden. Zur Zeit stellt man Kaliumarseniat, $\left.\begin{matrix}KH_2\\AsO\end{matrix}\right\}O_3$ (Kaliumdihydroarseniat), durch Calciniren eines Gemenges von gleichen Theilen arseniger Säure und Kaliumnitrat in gusseisernen Cylindern, Auslaugen der calcinirten Masse mit Wasser und Abdampfen der Lauge dar. Es kommt unter der Bezeichnung saures arsensaures Kali, *Kali arsenicicum crystallisatum*, in Gestalt weisser Krystallkrusten in den Handel. Nach Girardin [1]) enthält dieses Product zuweilen arsenige Säure, deren reducirende Wirkung bei seiner Anwendung zum Zeugdruck sehr unangenehme Folgen haben kann.

Auf einem ähnlichen Verfahren beruhte bisher die Darstellung des Natriumarseniats, $\left.\begin{matrix}NaH_2\\AsO\end{matrix}\right\}O_3$ (Natriumdihydroarseniats, arsensauren Natrons). Man schmolz arsenige Säure mit Natriumnitrat und Natriumhydroxyd zusammen, wobei jedoch eine theilweise Verflüchtigung der arsenigen Säure unvermeidlich war. Higgin's [2]) empfiehlt aus diesem Grunde, die arsenige Säure zunächst in Natronlauge zu lösen, der Lösung das erforderliche Quantum Natriumnitrat zuzusetzen und das Ganze in einen Flammofen zu calciniren, wobei die in den Schornstein entweichenden Gase arsenfrei ausfallen. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natriumcarbonat, so krystallisirt nach R. Wagner [3]) das sogenannte gesättigte arsensaure Natron, Dinatriumhydroarseniat, $\left.\begin{matrix}Na_2H\\AsO\end{matrix}\right\}O_3 + 12\,H_2O$, aus; dasselbe Salz fällt in grosser Menge ab beim Glühen der gerösteten Nickelspeise behufs Darstellung eines zur Nickelfabrikation tauglichen Nickeloxyds und kann durch Auslaugen der geglühten Masse und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation in grosser Reinheit erhalten werden.

Seit der massenhaften Verwendung der Arsensäure in der Anilinfarbenfabrikation hat sich auf das Lebhafteste das Bedürfniss geltend gemacht, die hierbei entstehenden arsenhaltigen Abfälle, die sogenannten Arsen-

---

[1]) Girardin, Monit. scientifique 1865, 521; Bull. Soc. d'Encour. 1865, 36; Wagn. Jahresber. 1865, 396. [2]) Higgins, Dingl. pol. J. CLXXIV, 323; Wagn. Jahresber. 1865, 396. [3]) Wagner, Dingl. pol. J. CLXXVI, 134.

rückstände von der Anilinfarbenfabrikation in geeigneter Weise zu verarbeiten, einestheils um sie unschädlich zu machen, anderentheils, um das in ihnen enthaltene Arsen der Industrie in nutzbarer Gestalt zurückzugeben. Die Wichtigkeit des Gegenstandes erkennend, setzte der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1869 einen Preis für die Lösung dieses Problems aus, bestehend in der goldenen Denkmünze und der Summe von 2000 Thlr. Vorher schon waren verschiedene Vorschläge zur Erreichung dieses Ziels gemacht worden, und zwar sind die wichtigsten der empfohlenen Methoden folgende:

P. Bolley [1]) empfiehlt, die Anilinrückstände mit concentrirter Salzsäure oder mit einem Gemenge von Kochsalz und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen und auf solche Weise das Arsen in Gestalt von Arsenchlorür zu verflüchtigen. Beim Verdünnen des Destillats mit Wasser scheidet sich der grösste Theil des Arsens in Form von arseniger Säure ab.

Nach Randu & Co. [2]) werden die Rückstände in einem Cokeofen calcinirt, wobei Arsen verdampft, welches zu arseniger Säure verbrennt, die sich in Giftfängen condensiren lässt.

Stopp [3]) behandelt die Rückstände mit Salzsäure, sättigt die Lösung mit Soda und fällt hierauf mit Kalk. Der erhaltene Niederschlag wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, wodurch Gyps entsteht, der zur Abscheidung gelangt und Arsensäure zurückgebildet wird, die in Lösung bleibt.

Tabourin und Lemaire [4]) schlagen vor, die Anilinrückstände mit Kalk zu versetzen und den getrockneten Niederschlag mit Kohle zu glühen, wobei, ähnlich wie bei dem Randu'schen Verfahren, Arsen verdampft, welches man durch Verbrennen in arsenige Säure überführt, die in Giftfängen condensirt wird.

Die Sulfide des Arsens, welche in der Natur als Realgar, As_2S_2, und als Auripigment, As_2S_3, auftreten, werden künstlich in beträchtlicher Menge dargestellt, jedoch nie in reinem Zustande, ja zum Theil sind diese Producte nichts anderes, als eine durch mehr oder weniger Arsensulfid gefärbte arsenige Säure.

Das Realgar, rother Arsenik, Rubinschwefel, Arsenikrubin, Rauschroth, Rothglas, As_2S_2, wird nach Kast und Bräuning [5]) auf den königlichen Schmelzhütten zu Freiberg aus Arsenkies und Schwefelkies haltenden Erzen dargestellt. Die gattirten Schliche mit 15 p. C. As und

---

[1]) Bolley, Schweiz. Polyt. Zeitschr. 1863, 28; Dingl. pol. J. CLXVIII, 51; Wagn. Jahresber. 1863, 600. [2]) Randu u. Co., Bull. Soc. chim. 1866, VI, 254; Dingl. pol. J. CLXXXIV, 145; Wagn. Jahresber. 1867, 581. [3]) Stopp, Ebendas. [4]) Tabourin u. Lemaire, desgl. [5]) Kast u. Bräuning, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten und Salinenwesen im preuss. Staate 1870, XVIII, 188 bis 190; Wagn. Jahresber. 1871, 195.

26 bis 28 p. C. S werden in Oefen mit 12 Röhren der Sublimation unterworfen. Jede Röhre fasst 30 Kg Erz und nach je 12 Stunden wird frisch beschickt. Die Sublimationsrückstände, die etwa 0·5 p. C. As und 23 bis 24 p. C. S enthalten, werden wie kiesige Erze in Schüttöfen oder Kilns vor-, in Fortschauflungsöfen gut geröstet und gehen dann zur Schmelzung. Das Sublimationsproduct (Rothglas) wird durch Umschmelzen unter Hinzufügen von Schwefel geläutert, wobei man die Farbe nach einer genommenen Spahnprobe beurtheilt, und dann zum Erkalten in luftdicht, verdeckbare Blechgefässe abgestochen. Das Product enthält circa 75 p. C. As und 25 p. C. S. Der Schwefelgehalt des künstlichen Realgars von Reichenstein in Schlesien beläuft sich nach M. Buchner[1]) auf 34·97 bis 36·57 p. C. und es ist somit darin, mit reinem Arsensulfür (As_2,S_2) verglichen, ein Ueberschuss von 5·07 bis 6·63 p. C. Schwefel enthalten.

Das Auripigment, Operment, Rauschgelb, gelbes Schwefelarsen, As_2S_3, entsteht auf nassem Wege bei der Reinigung der Kammersäure von Arsen, durch Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoff. Früher[2]) wurde dasselbe bei den königlichen Schmelzhütten zu Freiberg nach dem Auswaschen und Trocknen in geschlossenen eisernen Retorten unter Gasdruck zusammengeschmolzen und auf Realgar verarbeitet. Jetzt giebt man dasselbe mit auf die Kilns auf und verbrennt es zu arseniger und schwefliger Säure. Das gelbe Arsenpräparat, welches man in Freiberg und anderwärts, z. B. in Schlesien, darstellt, ist kein wirkliches Auripigment und wird auch nicht als solches bezeichnet, sondern es ist ein durch Schwefelarsen gelb gefärbtes Arsenglas und kommt unter dem Namen Gelbglas in den Handel. Man stellt es dadurch dar, dass man arsenige Säure mit 2 p. C. Schwefel zusammen sublimirt, wobei der Schwefel auf den Boden der Sublimationskessel, die arsenige Säure aber darüber zu liegen kommt. Der Schwefelgehalt des Gelbglases beträgt wenig über 1 p. C.; M. Buchner[3]) fand in einem gelben Arsenglas, welches sehr durchscheinend und gestreift war, 2·50 p. C. S (6·40 p. C. As_2S_3); in doppelt raffinirtem Gelbglas von Reichenstein in Schlesien, homogen und intensiv gefärbt, 1·05 p. C. S (2·68 p. C. As_2S_3); in einem anderen, welches ebenfalls von Reichenstein stammte, aber minder intensiv gefärbt war, 1·34 p. C. S (3·43 p. C. As_2S_3). Ausserdem ergab sich, dass nicht aller Schwefel chemisch gebunden war, indem eine kleine Quantität bei der Digestion mit Ammoniak zurückblieb. Es enthält demnach das gelbe Arsenglas 93 bis

---

[1]) Buchner, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, 308. [2]) Vergl. Kast u. Bräuning, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate 1870, XVIII, 188 bis 190; Wagn. Jahresber. 1871, 195. [3]) Buchner, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, 308.

97 p. C. arsenige Säure, was in toxikologischer Hinsicht von Wichtigkeit ist. Nach A. Gélis[1]) hat man die als künstliches Realgar und Auripigment (sächs. Orpin) in den Handel kommenden Producte als wechselnde Gemenge von Bi-, Tri- und Pentasulfid (mit As_2O_3?) zu betrachten.

Production. Die Arsenproduction erreichte im Jahre 1865 nach O. Hausner[2]) in Europa folgende Ziffern:

Preussen	4 900 Ctr.
Sachsen	4 800 „
Oesterreich	1 000 „
Spanien	800 „
	11 500 Ctr. = 575 000 Kg

im Werthe von 190 000 Frcs = 152 000 Mark.

1866 war sie nach den Angaben von Petitgand[3]) in

England	1 116 Tonnen
Oesterreich	125 „
Preussen	1 225 „
Sachsen	140 „
	2 606 Tonnen = 2 606 000 Kg.

Die königlich sächsischen Hüttenwerke bei Freiberg erzeugten im Jahre 1872 an Arsenikalien 790 127 Kg[4]) und zwar ungefähr

390 000 Kg	Arsenmehl
260 000 „	Arsenweissglas
80 000 „	Arsenrothglas
60 000 „	Arsengelbglas

Ausserdem lieferten die Arsenhütten des Erzgebirges ungefähr 100 000 Kg Arsenmehl.

Nach A. Gélis[5]) wurden 1872 in Frankreich 100 000 Kg künstliches Realgar und Gelbglas producirt.

Industrielle Verwendung. Die technische Benutzung des metallischen Arsens ist eine untergeordnete und vorzugsweise dient dasselbe zur Darstellung arsenhaltigen Bleis für die Schrotfabrikation. Dagegen findet die arsenige Säure ausgedehnte Anwendung insbesondere als Entfärbungsmittel für Glas, bei den Kobalt- Nickel-Hüttenprocessen und zur Darstellung grüner

---

[1]) Gélis, Compt. rend. LXXVI, 1205; Dingl. pol. J. CCXI, 23. [2]) Hausner, Statistik v. Europa 1865, II, 227; Wagn. Jahresber. 1865, 213. [3]) Petitgand, Rapport du Jury international, Paris 1868, V, 681; Wagn. Jahrsber. 1868, 151. [4]) Gottschalk, Jahrb. f. d. Berg- und Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1874, 196. [5]) Gélis, Compt. rend. LXXVI, 1205; Dingl. pol. J. CCXI, 23.

Kupferfarben, hauptsächlich des Schweinfurtergrüns. Nach P. S. Abraham[1]) lässt sich übrigens die im letzteren enthaltene Essigsäure mit gleichem Erfolge durch deren Homologen, Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, ersetzen. Den Arsengehalt der Zimmerluft bei Anwendung von mit Schweinfurtergrün gefärbten Tapeten schreibt H. Fleck[2]) nicht allein der mechanischen Abstäubung zu, sondern setzt ihn zum Theil auf Rechnung einer Arsenwasserstoffentwickelung. Der grösste Theil der producirten arsenigen Säure wird gegenwärtig in Arsensäure übergeführt, die seit Entdeckung der Anilinfarben einen massenhaften Verbrauch gefunden hat, so dass nach Wagner[3]) manche Anilinfarbenfabriken jährlich über 100 000 Kg Arsensäure consumiren. Auch in den Zeugdruckereien benutzt man die Arsensäure als Ersatzmittel für Weinsäure, namentlich aber sind es mehrere arsensaure Salze, welche in der Färberei und beim Zeugdruck als Reservagen wie als Enlevagen Anwendung finden, so z. B. das Natriumdihydroarseniat (arsensaure Natron) und das Kaliumdihydroarseniat (arsensaure Kali), welches letztere in Frankreich als rougeant chemical-dicharge in den Handel gebracht wird. Das Kaliumarseniat dient auch zur Herstellung des Fliegenpapiers.

Das Realgar findet vorzugsweise Anwendung zu Schiffsbauzwecken und in der Gerberei, wo es mit Kalk zusammen zum Enthaaren der Thierhäute benutzt wird. In der Pyrotechnik gebraucht man es zur Anfertigung weissbrennender Zündsätze (Weissfeuer, indisches Feuer). Aehnliche Verwendung findet das Auripigment, welches überdies als Reductionsmittel für Indigo dient.

Handel. Der Handel mit Arsenikalien ist im Verlaufe des letzten Decenniums ein ziemlich bewegter gewesen. Das rapide Anwachsen der Anilinfarbenfabrikation hatte anfänglich eine bedeutende Preissteigerung des weissen Arseniks zur Folge, welche jedoch bald eine entsprechende Vergrösserung der Production und damit einen Preisfall nach sich zog. In Deutschland waren es namentlich die königlich sächsischen Hüttenwerke zu Freiberg, welche durch ihre tadellos schönen Producte sich bald den Markt eroberten. Ausserdem blühete in England die Fabrikation der Arsenikalien empor, wodurch es möglich ward, den starken Arsenikverbrauch der französischen Etablissements zu decken. Die Einfuhr an weissem Arsenik von England nach Frankreich betrug nach Gehe & Co. in Dresden[4]):

---

[1]) Abraham, Chem. News 1870, Nro. 550, 265; Dingl. pol. J. CXCVII, 187; Wagn. Jahresber. 1870, 238. Vergl. auch S. 910 dieses Berichts. [2]) Fleck, Zeitschr. f. Biologie 1873, VIII, III, 444; Dingl. pol. J. CCVII, 146; Wagn. Jahresber. 1873, 748. [3]) Wagner, Chem. Technologie, 9 Aufl. I, 92. [4]) Gehe & Co. Droguenber.

1866	. . . . . .	995 633 Kg
1867	. . . . . .	894 324 „
1868	. . . . . .	1 133 030 „
1870	. . . . . .	1 320 000 „

Dagegen deckte Frankreich seinen ebenfalls beträchtlichen Verbrauch an rothem Arsenglas durch Bezüge aus Deutschland und zwar betrug die Einfuhr

1866	. . . . . .	166 083 Kg
1867	. . . . . .	178 178 „
1870	. . . . . .	150 000 „

Die Schwankungen im Preise der verschiedenen Arsenikalien, wie sie in den letzten Jahren stattfanden, lassen sich durch folgende Zahlen ausdrücken. Es kosteten pr. 50 Kg im Durchschnitt [1]):

	Metallisches Arsen Rmk.	Weisses Arsenmehl Rmk.	Gelbglas Rmk.	Rothglas Rmk.
1862	—	16·5	24·0	38·0
1863	—	12·5	22·0	38·0
1864	—	10·5	22·0	37·5
1865	44·0	10·0	20·0	36·0
1866	40·5	10·0	17·0	33·0
1867	45·0	7·5	16·5	26·5
1868	40·0	7·0	16·0	22·0
1869	39·0	7·0	16·0	25·0
1870	34·5	6·5	15·5	24·0
1871	32·0	8·5	16·0	23·5
1872	37·5	12·0	17·5	26·0
1873	39·5	12·5	20·0	24·5

Die steigende Tendenz im Preise der Arsenikalien hat sich bis heute als eine stetige erwiesen, zu bemerken ist jedoch, dass bei obengenannten Preisen die Fastage mit eingerechnet wurde, was insofern keinen unwesentlichen Ausfall verursacht, als alle Arsenikproducte in Doppelfässern verfrachtet werden müssen.

Die Auszeichnungen für Arsenerze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für Verarbeitung derselben, sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

1) Gehe & Co. Preiscourante.

Antimon.

Von Dr. Clemens Winkler,
Professor an der königlichen Bergakademie Freiberg.

Das natürlich vorkommende Sulfür des Antimons war schon in den ältesten Zeiten bekannt und wurde als innerliches Heilmittel, wie zum Schwarzfärben der Augenbrauen angewendet. Die erste genauere Kenntniss des Elementes und seiner Verbindungen verdanken wir Basilius Valentinus (15. Jahrh.); von da ab, bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts, spielte das Antimon eine ganz ausserordentliche Rolle in der Medicin und wurde von den Alchemisten in den verschiedenartigsten Verbindungen dargestellt. Auch heute noch werden die Antimonpräparate in der Heilkunde verwendet; weitaus die grössere Menge des erzeugten Antimons dient jedoch anderen, insbesondere industriellen Zwecken.

Vorkommen. Das Antimon ist in der Natur ziemlich verbreitet, obwohl es sich nirgends in grossen Massen aufgehäuft vorfindet. In elementarem Zustande tritt es nur selten auf; das wichtigste Antimonerz ist das natürliche Antimonsulfür, Sb_2S_3, Grauspiessglanzerz, Antimonglanz, Antimonit genannt, welches sich meist strahlig krystallinisch, oder auch blättrig und dicht in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges findet. Insbesondere tritt es auf in Ungarn (Felsöbanya, Nagybanya, Schemnitz, Kremnitz), in Siebenbürgen (Toplitzka), im Banat, in Deutschland (Wolfsberg am Harz, Wolfach in Baden, Schleiz, Westfalen), in Böhmen (Milleschau, Přibram), in Frankreich (Auvergne), in Spanien (Estramadura), in Algier, Corsica, Sibirien, Amerika, Australien, Ostindien und namentlich in beträchtlicher Menge auf Borneo [1]).

Weissspiessglanzerz, Antimonblüthe, Sb_2O_3, und Valentinit und Senarmontit, SbO_2, sind nicht selten Begleiter des Anti-

[1]) Dingl. pol. J. CLXXIII, 152.

monglanzes und aus diesem entstanden. In beträchtlicher, abbauwürdiger Menge finden sich dieselben in Nordafrika, Provinz Constantine, und auf Borneo [1]) in Gestalt eines weisslichgelben, feldspathartigen Minerals, welches bis 65 p. C. Sb enthält.

Untergeordnete Vorkommnisse sind endlich der Spiessglanzocker, Sb_2O_5, und das Rothspiessglanzerz, Sb_2O_3, 2 Sb_2S_3.

Hüttenmännische Gewinnung. Weitaus die grösste Menge Antimon wird aus dem Grauspiessglanzerz dargestellt, welches man zunächst aussaigert, wobei das Schwefelantimon unter Rücklassung der Bergart ausfliesst. Das erhaltene Product (*Antimonium crudum*) wird durch Rösten in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt und dieses durch Kohle reducirt, wobei man nach Befinden einen Eisenzuschlag giebt. Die älteste, wenn auch nicht mehr bedeutendste Verhüttung von Antimonerzen ist diejenige in Oberungarn (Rosenau, Liptau, Neusohl, Stephanshütte), die nach Rössner [2]) auf folgende Weise betrieben wird:

Das geschiedene Grauspiessglanzerz wird in Quantitäten von 6 Kg in Töpfen gesaigert, das erhaltene Antimonium crudum gestampft, gemahlen und in Posten von 150 Kg im Muffelofen todtgeröstet, wobei 82 p. C. Röstmehl erfolgen. Je 250 Kg desselben werden mit 10 p. C. Kohlepulver und 3 bis 6 p. C. Glaubersalz eingeschmolzen, die Schlacke vom Metallbade abgezogen und auf dieses 10 bis 12·5 Kg Sternschlacke (30 p. C. Ant. crud., 2 p. C. Kohlepulver, 50 p. C. todtgeröst. Ant. crud., 20 p. C. Pottasche) aufgetragen. Nach dem Einschmelzen schöpft man die Masse in Formen, so dass auf jeden Regulus eine höchstens 6 mm dicke Schlackendecke kommt, die dann beim Erkalten abspringt, worauf, falls die Verunreinigungen nicht über 10 p. C. betragen, die Oberfläche des Antimons einen schönen Stern zeigt (*Regulus Antimonii stellatus*). Sollte dies nicht der Fall sein, so muss der vorher zerschlagene Regulus nochmals mit einer durch den Versuch zu bestimmenden Menge Ant. crud. umgeschmolzen, entschlackt und mit Sternschlacke behandelt werden. Die Saigerrückstände von der Darstellung des Ant. crud. kann man auf Stossherden aufbereiten, das Product todtrösten und in ähnlicher Weise weiter behandeln.

Nach Privatmittheilungen aus Dobschau schmilzt man zur Zeit im Gömörer Comitat fast gar nicht mehr, sondern zieht es vor, die rohen Erze nach auswärts, insbesondere nach England zu verkaufen. In Gross-Göllnitz (Zips) wird dagegen noch etwas Rohantimon und Regulus dargestellt und zwar nach einer sehr primitiven mit grossem Holzaufwande verbundenen Methode, weshalb man auch dort immer mehr zum Verkauf der Erze übergeht. Man füllt die reichsten Erze in Tiegel, die

[1]) Dingl. pol. J. CLXXIII, 152. [2]) Rössner, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1862, 408; Dingl. pol. J. CLXVI, 449; Wagn. Jahresber. 1862, 191.

am Boden mit einer Oeffnung versehen sind, setzt diese wieder in grössere, nicht durchlochte Tiegel und umschichtet letztere mit Holz, welches man entzündet. Das Schwefelantimon kommt in Fluss und tropft, unter Rücklassung der Bergart, in den äusseren Tiegel, wo es sich als Ant. crud. ansammelt. Man gewinnt auf diese Weise bei unverhältnissmässigem Holzverbrauch aus Erzen mit 60 bis 70 p. C. nur 40 p. C. Ant. crud.

In Schleiz, auf der Halben-Mond-Fundgrube, wo der Antimonglanz auf Gängen von 1 bis 7 Fuss Mächtigkeit im Grauwackenschiefer vorkommt, werden nach E. Reichardt [1]) die reichen Erze (25 000 Kg) direct verkauft, die ärmeren (35 000 Kg) gesaigert, oder beide auf Regulus verschmolzen. Das Saigern und Reguliren geschieht im Flammofen, das Raffiniren im Tiegelofen.

In England, auf den Enthoven Lead Works, werden vorzugsweise die Grauspiessglanzerze von Borneo verhüttet [2]). Das oxydische Erz kann nur in untergeordneter Menge als Zuschlag gegeben werden, da es die Tiegel leicht durchfrisst. Soweit man es nicht als weisse Anstrichfarbe verwerthen kann, reducirt man es mit einem Gemenge von Kohle und Pottasche oder Weinstein und Soda zu Metall [3]). Die zum Schmelzen benutzten Tiegel werden auf der Hütte selbst aus feuerfestem Thon, Graphit und alten Ziegelscherben angefertigt; sie brauchen keine hohe Hitze auszuhalten, müssen aber dem Durchgehen des Antimons Widerstand leisten. Die Antimondarstellung zerfällt in drei Processe:

1. Rohschmelzen. Das zu halber Eigrösse zerschlagene Erz wird in Posten von 20 Kg in einen schwach rothglühenden Tiegel geschüttet, hierauf eine Quantität Schlacke von der zweiten Operation gegeben, die durch ihren Alkaligehalt die Verschlackung der Bergart befördert. Auf das Ganze kommen 10 Kg altes Brucheisen. Der Eisenzuschlag richtet sich nach der Beschaffenheit des Erzes; im vorliegenden Fall ist angenommen, dass es 50 bis 55 p. C. Sb enthält. Wenn alles eingeschmolzen ist, werden die Eisenstücken hineingedrückt, wobei ihre Verbindung mit dem Schwefel erfolgt und das Antimon sich abscheidet. Nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden wird der Tiegelinhalt in eine conische Eisenform gegossen. Nach dem Erkalten trennt sich die Masse unter dem Hammer in zwei Schichten von Schwefeleisen und Antimon. Ein Arbeiter schmilzt in 12 Stunden 500 bis 550 Kg Erz.

2. Feinschmelzen des Rohmetalls. Die Metallkönige werden zerschlagen und nach dem Bruch sortirt. Diejenigen, welche zu viel

---

1) Reichardt, Dingl. pol. J. CLXIX, 281; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1863, 380; Wagn. Jahresber. 1863, 185. 2) Mining and smelting magazine, Vol. III, 136; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 328; Wagn. Jahresber. 1863, 186. 3) Ding. pol. J. CLXXIII. 152.

Eisen enthalten, werden mit denen zusammengeschmolzen, denen zu wenig Eisen zugetheilt worden war. Man schmilzt 35 bis 40 Kg unter Salzzuschlag in einem Tiegel ein, eine Operation, die 1 bis 1½ Stunden Zeit erfordert, und giesst hierauf in kugelförmige, eiserne Formen aus. Nach dem Erkalten wird die Schlacke sorgfältig entfernt und nach dem Zerschlagen der Kuchen die Stücken wiederum sortirt, um ein zum Raffiniren passendes Gemenge zu erhalten.

3. Raffiniren. 30 bis 35 Kg feingeschmolzenen Antimons werden in einem rothglühenden Tiegel mit 0·5 bis 1 Kg amerikanischer Pottasche und 5 Kg Schlacke von derselben Arbeit eingeschmolzen. Wenn die Charge flüssig ist, rührt man mit einem Eisen um und beurtheilt nach dem Aussehen der anhaftenden Schlacke, ob die Arbeit beendigt ist. Sie muss glänzend und von tief schwarzer Farbe sein. Darauf wird das Antimon in Formen gegossen, wobei man dafür sorgt, dass seine Oberfläche mit Schlacke bedeckt bleibe und die Form nicht erschüttert werde, weil sonst die charakteristischen krystallinischen Zeichnungen nicht entstehen. Ein Arbeiter raffinirt in 12 Stunden 750 bis 850 Kg Antimon.

R. S. Smith [1]) empfiehlt zur Antimongewinnung den nassen Weg. Die gepulverten Erze werden in hölzerne Tröge mit heisser Salzsäure eingetragen und die Antimonchlorürlösung durch Zink oder Eisen zersetzt. Das gefällte Antimon wird gewaschen, getrocknet und unter einer Kohledecke eingeschmolzen.

Reinigung des Antimonium crudum und des Regulus Antimonii. Die Hüttenwerke bringen das Antimon theils als Antimonium crudum, theils als Regulus in den Handel. Beide sind jedoch nicht rein. So haben nach A. Löwe [2]) verschiedene Sorten Ant. crud. folgende Zusammensetzung:

	Rosenau	Liptau	Neusohl
Schwefelantimon .	98·330	92·504	96·518
Schwefelarsen . .	0·568	3·403	0·247
Schwefelblei . . .	—	—	3·235 (Schwefelblei + Schwefeleisen)
Schwefeleisen . .	1·102	4·093	

Das Antimonium crudum von Mazurka enthält 0·50 p. C. Cu, 3·75 p. C. Pb, 2·85 p. C. Fe, kein As; dasjenige von Aranyidka 0·10 p. C. Cu, 5·53 p. C. Pb, 0·35 p. C. Fe, 0·79 p. C. As.

Nach E. Reichardt [3]) enthält Schwefelantimon aus:

---

[1]) Smith, Dingl. pol. J. CCIII, 153; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 478; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, 428; Wagn. Jahresber. 1872, 213.
[2]) Löwe, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1864, 323; Wagn. Jahresber. 1864, 140.
[3]) Reichardt, Dingl. pol. J. CLXIX, 281; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 380. Wagn. Jahresber. 1863, 185.

Spanien	0·063	p. C.	$As_2 S_3$
Rosenau	0·150	"	"
Harzgerode	0·235	"	"
Ostindien	0·490	"	"
Brandholz	0·185	"	"
Schleiz (strahlig) . . .	0·152	"	"
" (körnig) . . .	0·040	"	"

J. L. Kleinschmidt[1]) giebt folgende Analysen von Rohantimon (Regulus, eigentlich Antimonspeise), welches beim Zugutemachen der Fahlerze auf der waldbürgerlichen Stephanshütte in Oberungarn gefallen war:

Antimon	90·77	87·8	86·0	83·5	83·3	85·5
Schwefel	2·00	2·3	2·0	2·5	2·0	2·4
Eisen	—	1·0	Spur	2·0	Spur	1·6
Kobalt } Nickel }	1·50	1·5	— / 1·0	0·7 / 0·8	— / 1·2	1·5
Kupfer	5·73	7·3	11·0	10·5	13·5	9·0

Der Antimonregulus von Liptó Szt. Miklos[2]) besteht nach Kletzinsky (a.) und Hirzel (b.) aus:

	a.	b.
Antimon . .	93·94	98·27
Kupfer . . .	3·64	0·54
Eisen } Kobalt } . .	1·06	0·63
Blei	0·73	—
Arsen . . .	0·67	—
Wismuth . .	—	0·36

Um das Rohantimon zu reinigen, sind folgende Methoden in Anwendung gekommen[3]):

Wöhler erhitzt 1 Thl. Antimon mit $1^1/_4$ Thln. Natriumsalpeter und $^1/_2$ Thl. Natriumcarbonat zum schwachen Glühen, laugt aus und reducirt das Natriumantimoniat mit der halben Gewichtsmenge Weinstein. Meyer empfiehlt für diesen Zweck nur $^1/_4$ Thl. Natriumsalpeter und $^1/_2$ Thl. Natriumcarbonat. Berzelius schmilzt 2 Thle. Antimon mit 1 Thl. antimonsaurem Antimonoxyd zusammen. Muspratt empfiehlt das Zusammenschmelzen von 4 Thln. Antimon mit 1 Thl. Braunstein und wiederholtes Umschmelzen des Regulus mit $^1/_{10}$ Pottasche. R. Wagner schlägt ein versuchsweises Umschmelzen mit hydratischem

[1]) Kleinschmidt, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 80; Wagn. Jahresber. 1866, 91. [2]) Ber. über die Weltausstellung in Paris, Wien 1868, Lief. IX, 115; Wagn. Jahresber. 1868, 153. [3]) Chem. News 1868, XVIII, 183; Dingl. pol. J. CXCI, 225; Wagn. Jahresber. 1869, 153.

Magnesiumchlorid (aus Kainit, Carnallit oder Tachhydrit) vor, um das Arsen als Arsenchlorür zu verflüchtigen. Einen völlig arsenfreien Regulus erhält man nach Bensch dadurch, dass man 16 Thle. Rohantimon mit 1 Thl. Schwefelantimon und 2 Thln. Natriumcarbonat eine Stunde lang im Thontiegel schmilzt, abschlackt und den Regulus nochmals mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Natriumcarbonat umschmilzt. Dieses Umschmelzen wiederholt man mit 1 Thl. Natriumcarbonat. Es muss jedoch in diesem Fall das Antimon stark eisenhaltig sein. Roher Antimonregulus, der in der Regel ausser Arsen noch Kupfer, Blei, Eisen und Schwefel enthält, kann ferner auf folgende Weise gereinigt werden: Man schmilzt ihn mit oxydirenden Zuschlägen (Salpeter, antimonsaurem Antimonoxyd) und reinigenden Flüssen (Pottasche, Soda), wodurch die fremden Metalle oxydirt und verschlackt werden. Oder man verwandelt diese Metalle durch Zusatz von Schwefelantimon oder Glaubersalz in Schwefelmetalle, die in die Schlacke gehen. Durch einen Zuschlag von Kochsalz beim Schmelzen können jene Metalle in Chloride umgewandelt werden. Beim Erhitzen von Schwefelantimon mit antimonsaurem Antimonoxyd tritt folgende Umsetzung ein:

$$Sb_2S_3 + 3\,SbO_2 = 5\,Sb + 3\,SO_2.$$

In den Antimonhütten zu Septèmes und Bouc stehen 20 Tiegel auf dem Herde eines Flammofens. Jeder Tiegel wird mit 22 Kg rohem Regulus und 6 bis 8 Kg eines Gemenges beschickt, welches aus Glaubersalz, Soda, etwas Kochsalz und abgeröstetem Grauspiessglanzerz besteht. Die Tiegel werden 6 Stunden lang bei mässiger Rothgluth erhalten, wobei 200 bis 250 Kg Steinkohlen verbraucht werden, das Antimon hierauf zu Zainen, Blöcken oder Halbkugeln von 10 bis 12 Kg vergossen und nach dem Erkalten abgeschlackt.

Production. Ein grosser Theil des in den Erzen enthaltenen Antimons wird nicht in reinem Zustande ausgebracht, sondern in Gestalt von Antimonmetallen (Hartblei) gewonnen und verwerthet. O. Hausner [1]) giebt 1865 die Antimonproduction in Europa an wie folgt:

Frankreich	10 100 Ctr.
Oesterreich	6 800 „
Spanien	1 200 „
Preussen	1 200 „
Italien	1 000 „
Thüringen	460 „
Sachsen	100 „
	20 600 Ctr.

im Werthe von 680 000 Frcs. = 1 030 000 Kg im Werthe von 544 000 Mark.

[1]) Hausner, Statistik von Europa 1865, Bd. II, 227; Wagn. Jahresber. 1865, 213.

Nach Petitgand [1]) beträgt die Production an Antimon (und zum Theil an Erzen) in:

Grossbritannien (Erze 950 T., Regulus 1010 T.)	1960 Tonnen.
Frankreich	580 „
Oesterreich	800 „
Deutschland	665 „
Italien	100 „
Spanien	85 „
	4170 Tonnen
	= 4 107 000 Kg.

Nach C. Stölzel's Mittheilungen [2]) hat sich in Oesterreich in Folge der zu Milleschau in Böhmen gemachten Aufschlüsse die Antimonproduction wesentlich vermehrt, von 1413 Ctr. Ant. crud. und Regulus 1867 auf 4121 Ctr. 1871. Dagegen ist in Ungarn die Production von Rohantimon und Erz von 8694 Ctr. 1867 auf 2553 Ctr. 1871 zurückgegangen. Es hat dies weniger seinen Grund in einem Erzmangel [3]), als in der Unbequemlichkeit und Unvollkommenheit des Hüttenbetriebs. Im Gömörer Comitat werden in Dobschau (sehr wenig), Rosenau, Betlér und Nadapula Erze gewonnen. Es können monatlich 2000 bis 3000 Ctr. erzeugt werden, der Betrieb ist aber ein so schwacher, dass man mit einer gesammten Arbeiterschaft von 15 bis 20 Mann ungefähr 300 bis 400 Ctr. pro Monat fördert. Man scheidet diese Erze in Kern-, Mittel- und Kleinstuffen, erstere mit 60 bis 70 p. C. Sb, und verkauft dieselben der Hauptmenge nach *loco* Poprad mit 4 bis 6 fl. pr. Wien. Ctr. Ungefähr 200 Ctr. jährlich verschmilzt man auf Ant. crud., welches einen Preis von 19 bis 20 fl. pro. Wien. Ctr. erreicht.

Industrielle Verwendung. Das Antimon findet seiner grössten Menge nach Anwendung zur Darstellung von Antimonmetallen. Antimonblei mit bis 22 p. C. Sb fällt als Nebenproduct bei der Verhüttung antimonhaltiger Bleierze und kommt als Hartblei in den Handel. Das Lettern- oder Schriftgiessermetall ist ebenfalls Antimonblei, in Deutschland mit circa 15 p. C. Sb. In England giebt man nach Fr. Varrentrapp [4]) den Schriftzeugen einen höheren Antimongehalt und dadurch grössere Dauerhaftigkeit, die durch einen Zinn- oder auch Kupferzusatz noch beträchtlich erhöht wird. Die Untersuchung englischer Schriftmetalle ergab die Zusammensetzung:

---

[1]) Petitgand, Rapport du Jury international, Paris 1868, V, 681; Wagn. Jahresber. 1868, 154. [2]) Stölzel, Ber. d. deutsch. Central-Commission über die Wiener Weltausstellung, Gruppe I, Sect. 3, 97. [3]) Privatmittheilungen aus Dobschau vom Juni 1874. [4]) Varrentrapp, Dingl. pol. J. CLXXV 38; Deutsche Ind. Ztg. 1865, 54; Wagn. Jahresber. 1865, 212.

Blei	55·0	61·3	69·2
Antimon	22·7	18·8	19·5
Zinn	22·1	20·2	9·1
Kupfer	—	—	1·7

Eine wesentliche Verbesserung der Schriftzeuge erreicht man schon, indem man 2 Kg Zinn in einem Tiegel unter Kohlenpulver stark erhitzt, 1 Kg Kupfer in Blechschnitzeln zusetzt, 5 Kg Blei und endlich, nach starkem Erhitzen, 2 Kg Antimon hinzugiebt. Von der erhaltenen Legirung wird 1 Kg gewöhnlichem Schriftmetall zugesetzt, das aus 25 Kg Blei und 5 Kg Antimon legirt worden war. Je kälter das Schriftmetall vergossen wird, um so schärfer fallen die Lettern aus.

Das Britanniametall, dessen Ansehen silberähnlicher als das des Zinns ist und das zur Anfertigung von Löffeln, Kannen u. s. w. vielfache Anwendung findet, besteht zumeist aus 90 p. C. Zinn und 10 p. C. Antimon, ist auch zuweilen etwas kupfer- und zinkhaltig. Die Zusammensetzung desselben wie die anderer, ähnlicher Antimonlegirungen ist aus nachstehenden Analysen ersichtlich:

	Britanniametall.		Plate pewter.	Ashberry-Metall.	Métal argentin.
Zinn	85·7	81·9	89·3	77·8	85·5
Antimon	10·4	16·2	7·1	19·4	14·5
Kupfer	1·0	—	1·8	—	—
Zink	2·9	1·9	—	2·8	—
Wismuth	—	—	1·8	—	—

Weissguss, Antifrictionsmetall wird besonders zur Herstellung von Achsenlagern für Locomotiven verwendet und besitzt wechselnden Antimongehalt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Kupfer	7	11	5	8	5	3	6	—	—	—
Zinn	82	74	85	80	85	91	82	—	20	42
Blei	—	—	—	—	—	—	—	84	60	42
Antimon	11	15	10	12	10	6	12	16	20	16

1. Westphälische Bahn; 2. Magdeburg-Halberstädter; 3. Saarbrücken; 4. Bergisch-Märkische; 5. Mehrere Bahnen (sehr empfohlen); 6. Magdeburg-Leipziger; 7. Rheinische; 8. Ostbahn; 9. Berlin-Hamburger; 10. Oppeln-Tarnowitz.

Die Legirung zu Schiffsnägeln besteht aus 3 Thln. Zinn, 2 Thln. Blei, 1 Thl. Antimon.

Dullo[1]) empfiehlt das Antimon seiner Unveränderlichkeit an der Luft halber zum Ueberziehen von Metallen. 64 g butterartiges

[1]) Dullo, Deutsche ill. Gewerbeztg. 1865, No. 2; Dingl. pol. J. CLXXVI, 78; Wagn. Jahresber. 1865, 211.

Antimonchlorür werden in 1 l Weingeist gelöst und so viel Salzsäure zugesetzt, dass die Lösung klar wird. Den blank geputzten Gegenstand von Kupfer stellt man $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde in die Lösung, wobei sich das Antimon als festhaftender Ueberzug darauf niederschlägt. Verkupfertes Eisen lässt sich ebenso behandeln. Wird Antimon aus seiner Lösung durch Zink gefällt, so bildet es ein schwarzes Pulver, das sogenannte Eisenschwarz, welches zum Bronziren von Gyps- und Papiermaché-figuren Anwendung findet.

Dullo [1]) sucht diese Schwarzfärbung auch auf Zink zu übertragen. Er empfiehlt, 90 bis 96 g Antimonchlorür in 1 l Alkohol zu lösen, 64 bis 96 g Salzsäure zuzusetzen und mit dieser Lösung den Zinkgegenstand wiederholt abzubürsten, worauf er abzuwaschen und mit einem trockenen Tuche abzureiben ist. C. Puscher [2]) überzieht Messinggegenstände mit den prachtvollsten Lüsterfarben, indem er dieselben in eine heisse Lösung von 1 Thl. Brechweinstein und 1 Thl. Weinstein in 30 Thle. Wasser taucht, welcher 3 bis 4 Thle. Salzsäure und ebensoviel gepulvertes Antimon zugefügt worden ist.

Antimonoxyd wird, wie es sich in der Natur findet, als weisse Anstrichfarbe benutzt. Mit Bleioxyd an der Luft erhitzt geht es in Bleiantimoniat über, welches eine sehr beständige Oel- und Schmelzfarbe, das Neapelgelb, bildet. Man stellt sie dar durch Glühen von 1 Thl. Brechweinstein mit 2 Thln. Bleinitrat und 4 Thln. Kochsalz und Auslaugen der Masse. Nach Stenhouse [3]) kann man durch Abrösten von gleichen Theilen Grauspiessglanzerz und Zinkoxyd eine weisse Oelfarbe darstellen; glüht man diese wieder mit ihrem gleichen Gewichte Bleioxyd, so erhält man ein Gelb, welches, je nach dem Verhältniss der Gemengtheile und dem Grade der angewendeten Hitze, eine verschiedene Nuance besitzt. Reines gepulvertes Antimon oder Weissspiessglanzerz liefern ebenfalls beim Rösten mit Zinkoxyd die weisse, gepulvertes Letternmetall die gelbe Farbe. Um aus Antimonglanz Antimonoxyd darzustellen, empfiehlt Lindner [4]) denselben mit einer Lösung von Eisenchlorid unter Zusatz von Salzsäure zu kochen, wobei unter Schwefelabscheidung Eisenchlorür und Antimonchlorür entstehen. Nach dem Filtriren fällt man die Lösung mit Wasser und führt das erhaltene Algarothpulver durch Digestion mit Sodalösung in Antimonoxyd über. Das Antimonoxyd wird endlich zur Umwandlung von Jod in Calciumjodid benutzt, indem man dasselbe in Kalkmilch suspendirt und so lange Jod einträgt, als es gelöst wird.

Antimonsäure hat man an Stelle der Arsensäure in der Anilinfarbenfabrikation anzuwenden gesucht. Um dieselbe im Grossen dar-

---

[1]) Dullo, deutsch. ill. Gewerbezeitung 1864, 478; Dingl. pol. J. CLXXV, 85 u. 313. [2]) Puscher, Dingl. pol. J. CXCV, 375; Wagn. Jahresber. 1870, 131. [3]) Stenhouse, Dingl. pol. J. CLXIII, 123. [4]) Lindner, Dingl. pol. J. CXCIII, 258.

zustellen, bringt man nach C. Sieberg[1]) fein gepulvertes Antimon mit rauchender Salpetersäure zusammen und zwar in Schüsseln aus Steinzeug, die, um ihr Zerbrechen zu verhindern, mittelst Cement in gusseiserne Schüsseln von derselben Gestalt eingesetzt sind. Die entstehenden Dämpfe von Untersalpetersäure führt man in die Bleikammer. Jede Schüssel wird nach dem Vorwärmen mit 3 Kg Antimon beschickt und nach und nach je 1 Kg Salpetersäure zugegeben, bis die Reaction vorüber ist, wozu 14·5 Kg rauchende Säure von 1·44 Vol.-Gew erforderlich sind. Die Oxydation dauert $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden und erfordert anhaltendes Umrühren, welches noch $^1/_2$ Stunde länger fortgesetzt werden muss. Die erhaltene Antimonsäure wird zu je 50 Kg in eisernen Retorten gelinde geglüht, bis jede Spur Salpetersäure und Wasser entfernt ist; sie bildet ein schön gelbes Pulver und wird, noch ehe sie ganz erkaltet ist, zur Fabrikation des Anilinroths verwendet.

Die Antimonverbindungen werden ferner seit ältester Zeit und noch heute in ausgedehnter Weise als Medicamente benutzt und insbesondere bildet der Brechweinstein ein viel gebrauchtes Brechmittel. Antimonsulfür findet als Ant. crud. Anwendung in der Feuerwerkerei und zur Darstellung gewisser Zündsätze, z. B. bei der Bereitung der Zündpillen für die Zündnadelgewehre, bei der Herstellung der schwedischen Streichhölzer etc. Das auf nassem Wege erhaltene Antimonsulfür bildet in der Neuzeit ein beliebtes Vulcanisirungsmittel für Kautschuk, dem es gleichzeitig eine rothbraune Farbe ertheilt. Der sogenannte Antimonzinnober findet Anwendung als Oel- und Wasserfarbe. R. Wagner[2]) schreibt demselben auf Grund angestellter Analysen die Zusammensetzung $2\,Sb_2S_3, Sb_2O_3$ zu, während Åkermann[3]) ihn für reines Antimonsulfür, Sb_2S_3, hält. Uebrigens vermag der Antimonzinnober nach R. Wagner's Beobachtung[4]) selbst in gut ausgewaschenem, lufttrocknem Zustande bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen binnen Jahresfrist in ein schwarzes Pulver überzugehen. Antimonchlorür dient in der Heilkunde als intensives Aetzmittel. Seine Lösung giebt beim Fällen mit Kaliumferrocyanid einen kornblumenblauen Niederschlag, der von R. Böttger[5]) als Farbe empfohlen wurde. Nach Kraus[6]) besteht dieser Niederschlag aus einer dem Berlinerblau ähnlichen Cyaneisenverbindung, die frei von Antimon ist und ebensogut mit Quecksilberchlorid erzeugt werden kann.

Handel. In den Jahren 1862 bis 1865 herrschte im Antimonhandel auffallende Flauheit, namentlich weil die Schriftgiesser schwach

[1]) Sieberg, Dingl. pol. J. CLXXI, 366; Bullet. de la société chim. 1864, I, 136; Wagn. Jahresber. 1864, 281. [2]) Wagner, Jahresber. 1858, 235. [3]) Åkermann, Journ. pr. Chem. 86, 57; Wagn. Jahresber. 1862, 330. [4]) Wagner, Jahresber. 1862, 330. [5]) Böttger, Polyt. Notizbl. 1872, No. 7; Dingl. pol. J. CCIV, 160. [6]) Kraus, Dingl. pol. J. CCIX, 28.

arbeiteten und die Typenerneuerung bei den Buchdruckereien eine beschränkte war. Im Jahre 1866 steigerte sich die Verwendung, aber die Preise blieben, namentlich wegen des niedrigen Standes der österreichischen Valuta, billige. 1867 nahm jedoch der Antimonhandel einen Aufschwung und 1869 und 1870 trat eine erhebliche Preissteigerung ein, da die Zufuhr von Borneo-Erzen ausgeblieben war und die ungarischen Werke den Bedarf nicht zu decken vermochten. Diese verstärkte Nachfrage hatte namentlich ihren Grund in der Verwendung des Goldschwefels bei der Kautschukfabrikation und derjenigen der Antimonsäure zur Erzeugung des Anilingelbs [1]) und des Anilinroths [2]). Im Jahre 1871 trafen wieder starke Antimonerzlieferungen aus Borneo ein, in Folge deren die Preise etwas zurückgingen [3]). Nach C. Stölzel [4]) betrug 1873 in Milleschau (Böhmen) der Verkaufspreis für Regulus 45 fl. österr. W. (90 Mark), für Antimonium crudum 24 fl. österr. W. (48 Mark) pro 50 Kg.

Die Auszeichnungen für Antimonerze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für Ausbringung des Metalles aus denselben, sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate", und für „pharmaceutische Präparate".

[1]) Schiff, Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, 112; Dingl. pol. J. CLXX, 157; Wagn. Jahresber. 1863, 595. [2]) Sieberg, Dingl. pol. J. CLXXI, 366; Wagn. Jahresber. 1864, 534. [3]) Vergl. Gehe & Co., Dresden, Droguenber. 1862 bis 1871. [4]) Stölzel, Ber. d. deutsch. Central-Commission über die Wiener Weltausstellung. Gruppe 1, Sect. 3, 97.

Zinn.

Von **Theodor Goldschmidt** [1]),

Fabrikbesitzer in Berlin.

Das Zinn findet in der Färberei und Zeugdruckerei eine ausgedehnte Anwendung. Die Salze des Zinns bilden mit gewissen Farbstoffen Verbindungen (Lacke), die sich mit der Seide-, Wolle- und Baumwollefaser vereinigen und besonders lebhafte Farben liefern.

Das Zinn gehört zu den seltenen Metallen. Es wird vorzugsweise von Holland und von England aus in den Handel gebracht. Das von Holland aus auf den Markt gebrachte Zinn stammt von den Inseln Banca und Biliton, zwei, den Holländern gehörigen Sundainseln. Das Banca-Zinn ist von Mulder [2]) untersucht worden. Derselbe hat seine Untersuchung auf etwa 20 Gruben ausgedehnt; nach derselben enthält dasselbe nicht mehr als etwa 4 Zehntausendstel Verunreinigungen an fremden Metallen, und es wird daher als ein besonders reines Zinn von Chemikern und Fabrikanten sehr geschätzt.

Das Vorkommen von Zinn auf der Insel Banca soll im Anfang des vorigen Jahrhunderts entdeckt worden sein.

Es findet sich daselbst sowohl als Stromzinn, wie auch in Gängen; gegenwärtig wird nur ersteres verarbeitet.

Im Jahre 1829 ist das erste Banca-Zinn in Holland eingeführt worden; die Einfuhr betrug 494 Block, der Block durchschnittlich zu 35 Kg. Schon im nächsten Jahre war die Einfuhr auf 9 420 Block gestiegen.

Die Einfuhr steigerte sich dann schnell und erreichte im Jahre 1856 die Höhe von 207 055 Block, das grösste Quantum Banca-Zinn,

---

[1]) Der kenntnissreiche, von Freunden und Fachgenossen hochgeschätzte Verfasser dieses Aufsatzes ist leider kurz nach Abfassung desselben verstorben. Verschiedene Zusätze, welche er noch in Aussicht gestellt hatte, sind auf diese Weise verloren gegangen. Theodor Goldschmidt war am 4. Juni 1817 in Berlin geboren; er starb ebendaselbst am 4. Januar 1875.
A. W. H.

[2]) Mulder, Pharm. Centr. 1849, 481.

welches bis jetzt in einem Jahre eingeführt wurde. Die Einfuhr von Banca-Zinn betrug in den Jahren 1868 bis 1872:

1868	113 096	Block
1869	125 992	„
1870	176 146	„
1871	116 236	„
1872	134 172	„

Der Preis des Zinnes ist grossen Schwankungen unterworfen. In den letzten 40 Jahren war der niedrigste Preis in Holland 34 fl. (19 Thlr.) im Jahre 1843, und der höchste 97 fl. (55 Thlr.) im Jahre 1872 pr. Ctr. (50 Kg). In den letzten 5 Jahren war der niedrigste Preis $51^3/_4$ fl. ($29^1/_3$ Thlr.) im Jahre 1868. — Die grossen Schwankungen im Preise des Zinnes bedürfen noch einer genaueren Untersuchung. Jedenfalls ist der Verbrauch von Zinn in den Zeugdruckereien und Färbereien ein sehr wechselnder, von der herrschenden Mode abhängiger und daher wohl nicht ohne Einfluss auf den Preis des Zinnes. Dann ist der Preis, wie bei jedem anderen Artikel, abhängig von dem Quantum, das sich am Markte befindet, und es ist daher von grosser Bedeutung, dass sich die Zinnbergwerke in so wenigen Händen befinden; namentlich gehören die Zinngruben auf der Insel Banca, die ein so beträchtliches Quantum Zinn auf den Markt liefern, einer einzigen holländischen Gesellschaft, die durch ihre grösseren oder geringeren Versendungen nach Holland den Preis jederzeit bestimmt.

Die Zinngruben auf der Insel Biliton sind viel später in Betrieb gesetzt worden. Im Jahre 1855 kam das erste Biliton-Zinn, 210 Block, auf den Markt, und seit jener Zeit hat die Einfuhr stetig zugenommen und ist noch jetzt im Steigen. In den Jahren 1868 bis 1872 betrug die Einfuhr:

1868	37 158	Block
1869	53 437	„
1870	49 387	„
1871	41 995	„
1872	71 046	„

Die Reinheit des Biliton-Zinns ist wohl dieselbe wie die des Banca-Zinns. Bemerkenswerth ist noch, dass in den Zinngruben auf Banca und Biliton die Arbeiter Chinesen sind.

Die Zinngruben von Cornwallis werden schon, wie bekannt, von den ältesten Zeiten an betrieben. Noch jetzt liefern dieselben ein bedeutendes Quantum Zinn in den Handel. Nach O. Hausner (s. Vergleichende Statistik von Europa Bd. II, S. 225) lieferte England im Jahre 1865: 169 000 Ctr. Zinn. Die englischen Hütten verschmelzen aber nicht ausschliesslich englische Erze, sondern auch aussereuropäische, besonders peruanische und australische. Das Verschmelzen austra-

lischer Erze soll namentlich in der letzten Zeit sehr zugenommen haben, doch fehlen hierüber nähere Angaben. Erst in der allerneuesten Zeit scheint man auf den ungeheuren Reichthum Australiens an Zinnerzen aufmerksam geworden zu sein, und die Ausdehnung der dortigen Lager näher untersucht zu haben. Das Zinnerz kommt in Australien, wie auf der Insel Banca, sowohl als Seifenzinn wie in Gängen vor. Es findet sich sowohl in Queensland als in New England in New South Wales. Im ersten District befinden sich Seifenzinnerze in einer Ausdehnung von 170 engl. Meilen. New South Wales vermag der Angabe nach 25 Mal soviel Zinn zu liefern als Cornwallis [1]). Auf der Weltausstellung in Wien waren in der australischen Abtheilung Karten ausgestellt, die die Lage und Ausdehnung der Zinnerzfelder angaben. Ob in Australien schon metallisches Zinn gewonnen wird, hat der Verfasser nicht ermitteln können. — Das Zinnerz in Australien hat auch deshalb eine grosse Bedeutung, weil die Frachtverhältnisse nach Europa sich günstig gestalten müssen, indem bei der grossen Ausfuhr der voluminösen australischen Wolle das Zinn, oder das Zinnerz, sehr passend als Ballast gesendet werden könnte.

Das Vorkommen des Zinns im sächsischen Erzgebirge, sowohl in Sachsen als Böhmen, hat für uns ein besonderes Interesse.

Der Bergbau datirt aus dem 15. Jahrhundert und wurde in früheren Jahrhunderten lebhaft betrieben; jetzt ist nur noch ein grösseres Bergwerk, Altenberg im Königreich Sachsen, im Betriebe, das jährlich etwa 3000 Ctr. Zinn liefert. Das Zinnerz ist im Porphyr eingesprengt, und das Erz ist so wenig reichhaltig, dass etwa 1 000 000 Ctr. Erze gewonnen werden müssen, um obiges Quantum darzustellen, so dass der Centner Erz durchschnittlich nicht mehr als 150 g Zinn liefert.

Das Altenberger Zinn enthielt früher Wismuth. Jetzt wird das Wismuth vor dem Schmelzen durch Ausziehen mit Salzsäure entfernt, und als Nebenproduct 1200 bis 1500 dieses werthvollen Metalles gewonnen.

Das Zinn ist, wie bekannt, ein für gewisse Legirungen ganz unentbehrliches Metall, und besonders der Verbrauch für Metalllager ein sehr grosser.

Die Eisenbahnen verbrauchen zu den Lagern der Achsen der Personen- und Güterwagen jährlich ein sehr bedeutendes Quantum Zinn, das geradeso wie das in der Druckerei und Färberei verwendete vollständig aus dem Verkehr verschwindet, während das, welches einen Bestandtheil des Glockenmetalls, Kanonenmetalls etc. ausmacht, Jahrhunderte lang im Verkehr bleibt und auch durch Umschmelzen stets anderweitig wieder verwendet wird.

In der Färberei ist das Zinn zuerst um das Jahr 1630 verwendet

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1873, Nro. 6.

worden, zu welcher Zeit man in Holland die Kunst erfand, aus der Cochenille mit Hilfe von Zinnsalzen die prachtvolle Scharlachfarbe herzustellen.

Das am meisten verwendete und wichtigste aller Zinnpräparate ist das Zinnsalz ($Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O$).

Die Darstellung ist eine überaus einfache: Man löst Zinn in Salzsäure auf und dampft zur Krystallisation ein. Im Grossen bedient man sich der kupfernen Kessel, die nicht angegriffen werden, wenn man nur stets für einen grossen Ueberschuss an Zinn sorgt. Ausführlich hat Röscher[1]) über die Darstellung des Zinnsalzes berichtet. Auch Lunge[2]) hat über die Darstellung des Zinnsalzes im Grossen aus englischen Fabriken Mittheilungen gemacht. In einer englischen Fabrik wurden die aus dem Sulfatofen austretenden Dämpfe direct auf granulirtes Zinn geleitet; dieses befand sich in 5 Fuss hohen und 3 Fuss weiten Cylindern, die aus einem irdenen Kern und gusseisernen Mantel bestanden. Unten hatten die Gefässe eine Abflussöffnung und man erhielt eine concentrirte Zinnauflösung, die nach dem Ablassen krystallisirte. Um eine klare Zinnauflösung zu gewinnen, liess man die Auflösung in grossen kupfernen Gefässen sich absetzen. Die Zersetzung des Kochsalzes geschah in Cylindern. Die Methode scheint nicht empfehlenswerth. Mit der Salzsäure verflüchtigt sich jedenfalls Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Eisenchlorid, von den eisernen Cylindern herrührend, das zur Verunreinigung des Zinnsalzes beiträgt. Arbeitet man nach der gewöhnlichen Methode, so kann man sich reines Zinn und reine Salzsäure aussuchen, und es kommt bei einem Präparate, das durchschnittlich 30 Thlr. pr. Ctr. kostet, und das zur Darstellung von lebhaften Farben verwendet wird, bei Weitem mehr darauf an, ein reines Präparat zu erhalten, als eine geringe Ersparniss zu erzielen.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren ist auch nicht ersichtlich, wie die Mutterlaugen, die bei der Krystallisation des Zinnsalzes zurückbleiben, weiter verwendet werden.

Eigenthümlich ist Lunge's Angabe, dass aus dem „Schlamm", der sich aus der Zinnauflösung absetzt, durch Blei das Zinn reducirt wird. Dieser „Schlamm", der bei Anwendung reiner Materialien im höchsten Grade unbedeutend ist, und im obigem Falle wohl nur von der eigenthümlichen Bereitungsweise herrührt, kann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dieses stets wieder mit zur Auflösung von Zinn verwendet werden. Ueber die Zusammensetzung des Zinnsalzes hat Gerlach[3]) Mittheilungen gemacht. Das Zinn hat bei den verschiedenen Krystallformen eine gleiche Zusammensetzung, die stets der oben angeführten Formel entspricht.

---

[1]) Röscher, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 38, u. Polyt. Centralbl. 1867, 1491. [2]) Lunge, Dingl. pol. J. CXC, 37, u. Polyt. Centralb. 1869, 119. [3]) Gerlach, Wagn. Jahresb. 1867, 301.

Bei Weitem schwieriger ist die Darstellung der anderen Zinnpräparate, welche dem Zinnoxyde entsprechen, bei denen es ganz wesentlich ist, vollkommen lösliche Präparate zu haben, die kein normales Zinnoxyd enthalten. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz hat [1]) eine ausführliche Abhandlung über die Eigenschaften des krystallisirten Zinnchlorids veröffentlicht. Er empfiehlt die Darstellung des fünffach gewässerten krystallisirten Zinnchlorids ($Sn\,Cl_4 + 5\,H_2\,O$) als des für den Handel geeignetsten Präparates, welches, trotz seiner Zerfliesslichkeit, von allen Verbindungen des Zinnoxyds noch die beständigste Zusammensetzung hat. Mit Recht macht Gerlach auf die Vorzüge aufmerksam, die dieses Salz vor den amorphen Präparaten des Handels hat, und die theils anormales, unlösliches Zinnoxyd enthalten, theils mit Kochsalz verfälscht sind. Rösler [2]) hat eine Methode zur Darstellung von Zinnchlorid angegeben; die in irdenen Schalen befindliche Zinnchlorürlösung von 60° B. wird mit Salzsäure versetzt, erwärmt und mit Salpetersäure oxydirt. Die Methode ist nicht zu empfehlen: man erhält beim Eindampfen leicht anormales Zinnoxyd, auch enthält das Präparat wechselnde Mengen von Salpetersäure. Röscher beschreibt die Darstellung eines „Natriumzinnchlorids", bei welcher die durch Oxydation der Zinnchlorürlösung erhaltene Masse mit Kochsalz gemengt eingedampft wird. Dies ist aber nur ein mit Kochsalz verfälschtes Zinnchlorid, welches auch nie unter dem Namen „Natrium-Zinnchlorid", sondern stets als „festes Chlorzinn oder krystallisirtes Chlorzinn" in den Handel kommt. Es ist dies gerade jenes Präparat, vor dessen Anwendung Gerlach mit Recht warnt, da es dem Färber durchaus keine Gewähr, weder für die Qualität, noch für den Gehalt an Zinn oder krystallisirtem Zinnchlorid bietet. Man kennt sowohl ein Natrium-Zinnchlorid, als ein Kalium-Zinnchlorid; aber beide haben bis jetzt keine Anwendung in der Technik gefunden; wohl aber das Ammonium-Zinnchlorid, welches in England unter dem Namen *pinksalt*, in Frankreich als *Sel pour rose* Anwendung in der Färberei und Druckerei gefunden hat. Die Verwendung hat aber nachgelassen, weil das Präparat umständlicher darzustellen, also theurer ist als das krystallisirte Zinnchlorid mit 5 Mol. Wasser, mit welchem es etwa gleichen Zinngehalt hat. Ein anderes vielfach verwendetes Zinnpräparat ist das zinnsaure Natrium, *stannate of sodium*, auch *Präparirsalz* genannt. Vor etwa 40 Jahren hat man angefangen, verschiedene Farben mit Anwendung von Dampf auf den Zeugen zu befestigen. Es zeigte sich dabei bald, dass gewisse Farben durch Zusatz von Zinnchlorür oder Zinnchlorid lebhafter wurden, dass aber die Baumwollefaser in der Wärme durch die Salzsäure des Zinnchlorürs oder Zinnchlorids zerstört wurde; man musste daher auf andere Mittel

---

[1]) Gerlach, Polyt. Centralbl. 65, 1568, und Wagn. Jahresber. 1865, 381. [2]) Rösler, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 38, polyt. Centralbl. 1867, 14, 93.

denken, das Zinnoxyd mit den Farbstoffen zu verbinden. Es geschah dies in der Weise, dass man die Zeuge vor dem Druck mit zinnsaurem Natrium imprägnirte, darauf durch verdünnte Schwefelsäure zog. Hierdurch wird das Zinnoxyd niedergeschlagen und verbindet sich mit der Faser. Es bildet sich hierbei Natriumsulfat, durch welches das Zinnoxyd so vollständig aus seinen Lösungen gefällt wird, dass Löwenthal diese Methode, wie bekannt, zur Bestimmung des Zinnoxyds vorgeschlagen hat. Das zinnsaure Natrium kann man sich selbst für obigen Zweck bereiten, indem man Zinnchlorid in Natronlauge löst, es bildet sich neben zinnsaurem Natrium eine Kochsalzlösung. Wenn man zu diesem Zwecke das obige krystallisirte Zinnchlorid verwendet, so erhält man ein Präparat von stets gleicher Zusammensetzung. Die Zeugdrucker und Färber bereiteten sich auch zuerst das Präparat in dieser Weise, später wurde das zinnsaure Natrium Handelsartikel und die Zeugdrucker und Färber ziehen es vor, das fertige Präparat zu kaufen. Es giebt verschiedene Methoden, dieses Salz darzustellen. Man schmilzt Zinnerz, welches durch Schlämmen von allen fremden Substanzen möglichst befreit ist, mit Natronhydrat, löst die erhaltene Masse in Wasser auf, um das ungelöste Erz zu entfernen, und dampft die erhaltene Lösung wieder ein. Eine sehr gebräuchliche Methode ist, metallisches Zinn mit Natronhydrat, salpetersaurem Natrium und Kochsalz zusammenzuschmelzen, wodurch sich zinnsaures Natrium bildet. Das Kochsalz scheint nur dazu zu dienen, die sehr heftige Wirkung der Substanzen auf einander zu mässigen. Jedenfalls ist es eine Thatsache, dass sämmtliche Präparate des Handels Kochsalz in sehr verschiedenen Mengen enthalten, und der Gehalt an Zinnoxyd von 16 bis zu 46 p. C. schwankt. Die Darstellung dieses Präparats erfordert viele Vorsicht, weil man sonst sehr wechselnde Mengen von anormalem unlöslichen und daher wirkungslosem Zinnoxyd erhält. Das zinnsaure Natrium wird jetzt viel weniger als früher gebraucht, und zwar einestheils, weil jene unechten Dampffarben, zu denen es vorzugsweise verwendet ward, durch die wechselnde Mode verdrängt sind, anderntheils weil die Darstellung der halbwollenen Zeuge, zu denen es vorwaltend diente, fast ganz aufgehört hat.

Ein grosser Theil des Zinnes wird zum Verzinnen des Weissbleches verwendet, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, dasselbe wieder nutzbar zu machen, besonders aus den werthlosen Schnitzeln, die bei der Verarbeitung desselben abfallen. Higgins [1]) war wohl der Erste, der Weissblech im Grossen und zwar zur Darstellung von zinnsaurem Natrium verwendete. Derselbe behandelte das Weissblech mit Salzsäure und salpetersaurem Natrium, fällte das Zinnoxyd mit Kalkhydrat und löste den erhaltenen Niederschlag in Natronhydrat auf. Neuer-

[1]) Vergl. Hofmann, Reports by the Juries X, 101.

dings hat R. Wagner [1]) die verschiedenen Methoden einer Besprechung unterzogen. Nach Wagner lässt sich durch die Higgins'sche Methode das Zinn am leichtesten und vollständigsten vom Eisen entfernen. Ott hat die Methode dadurch verbessert, dass er Apparate anwendet, um einestheils die Säuren und Schnitzel in möglichst innige Berührung zu bringen, andererseits die Schnitzel vollständig von der Säure zu befreien. Ott schlägt das Zinn aus der sauren Lösung durch Zink nieder. Nach seinen Angaben enthalten 100 Kg Abfälle durchschnittlich 5 Kg Zinn. Ott [2]) hat später noch ein anderes, von Charles Seeley in Newyork aufgefundenes Verfahren mitgetheilt, um Weissblechabfälle von Zinn zu befreien. Darnach wird das Weissblech in einen eisernen Cylinder gefüllt (statt dessen auch, und wohl zweckmässiger, ein mit Blei ausgekleideter Behälter verwendet werden kann) und getrocknetes Chlorgas eingeleitet; es bildet sich wasserfreies Zinnchlorid. Durch nachheriges Einleiten von erwärmter und getrockneter Luft soll das wasserfreie Zinnchlorid und das überschüssige Chlorgas entfernt werden; doch giebt der Verfasser zu, dass eine vollständige Befreiung des Weissbleches vom Zinn nach dieser Methode nicht gelingt. — Moulin und Dolé [3]) in Chauny empfehlen nach einem französischen Patente vorzugsweise die Anwendung dampfförmiger Salzsäure. Aus der Lösung soll das Zinn durch Eisen oder Zink niedergeschlagen werden. Bei allen Methoden, den Abfällen von Weissblech den Zinngehalt zu entziehen, scheint es mehr darauf abgesehen, das Eisen als das Zinn zu verwerthen. Auch wäre der durchschnittliche Gehalt des Weissbleches an Zinn durch genaue Versuche noch festzustellen.

Die Auszeichnungen für Zinnerze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen des Metalles aus denselben, sind unter Gruppe I „Bergbau und Hüttenwesen" vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate".

---

1) Wagner, Wagn. Jahresber. 1877, 54. 2) Ott, Polyt. Centralbl. 1873, 39, aus American Chemist III, 85. 3) Moulin u. Dolé, Polyt. Centralbl. LXXIII, 1243, u. Ber. Chem. Ges. 1873, 1141.

Platin und Platinmetalle.

Von Dr. Jul. Philipp,

Docenten an der königl. Gewerbeakademie in Berlin.

Das Platinerz wird im Sande der Flussbetten oder im Schuttlande, in kleinen Körnern, selten in grösseren Stücken gefunden. Seine Hauptfundstätten sind in Choco, Neu-Granada, Brasilien, Peru, Californien, Borneo, Ostindien und mehreren Districten des Uralgebirges; die letzteren (insbesondere Nischne-Tagilsk) liefern die grösste Ausbeute. Die Entdeckung des Platins am Ural gab die Veranlassung zu der denkwürdigen Reise, welche Alex. v. Humboldt im Verein mit G. Rose und Ehrenberg zur wissenschaftlichen Erforschung dieses Gebirges in den Jahren 1829 und 1830 unternahm.

In Amerika war das Platin (*Platina* im Spanischen: Diminutivum von *plata*, Silber) lange bekannt; es fand jedoch keine Verwendung, da man es nicht bearbeiten konnte. Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde es zuerst Gegenstand der Untersuchung europäischer Chemiker. Wollaston fand in den Jahren 1803 und 1804, dass in dem natürlichen Platinerz noch zwei andere Metalle enthalten seien, welche die Namen Palladium und Rhodium erhielten; fast gleichzeitig entdekte Tennant 1804 das Iridium und Osmium und schliesslich Claus im Jahre 1845 das Ruthenium. Das natürliche Platin ist stets mit kleinen, aber wechselnden Mengen dieser Metalle, ausserdem mit Eisen, Kupfer und auch Blei legirt; einzelne Körner sind besonders reich an Iridium, Osmium und Ruthenium. Palladium hat man ausserdem auch in Verbindung mit Gold in Brasilien und als grosse Seltenheit am Harz gefunden.

Die ersten Platintiegel wurden vom Goldschmied Jeannetti in Paris gemacht; derselbe stellte zunächst eine leichter schmelzbare Legirung von Platin mit Arsenik her, goss daraus Tiegel, welche er der stärksten Hitze, die man damals erzielen konnte, aussetzte; es wurde hierbei das Arsenik oxydirt und verflüchtigt. Die auf diese Weise erhaltenen Tiegel waren jedoch noch sehr roh und ungeschickt. Wollaston, welcher sich 25 Jahre lang mit der Reinigung und Verarbeitung

des Platins beschäftigte, lehrte[1]) die Schweissbarkeit des Platins und legte dadurch den Grund zu der Platinindustrie. Sein Verfahren, welches mit unwesentlichen Aenderungen in den mechanischen Vorrichtungen, noch heute in Anwendung ist, besteht darin, dass der lockere, durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene Platinschwamm zerrieben, mit Wasser zu einem Brei vermengt und in einem Messingcylinder mittelst eines stählernen Stempels stark zusammengepresst wird. Der entstandene Platinkuchen wird erst schwach geglüht und alsdann bei möglichst hoher Temperatur in einem scharf ziehenden Windofen erhitzt und noch glühend mit schweren Hämmern bearbeitet.

Dass die auf diese Weise ermöglichte leichte Bearbeitung des Platins, die Einführung von Platingefässen (Tiegeln, Schalen, Retorten u. s. w.), Platinblech und Platindraht in die chemischen Laboratorien, einen bedeutenden Einfluss auf die Entwickelung der Chemie, insbesondere der Mineralchemie ausgeübt hat, ist jedem Chemiker bekannt. Die Unschmelzbarkeit des Platins bei den gewöhnlich in den Laboratorien angewandten Temperaturen, dessen Unveränderlichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Reagentien ermöglichte eine Menge Operationen, welche früher wegen Mangels eines passenden Gefässes gar nicht oder doch nur nach Ueberwindung zahlreicher Schwierigkeiten ausgeführt werden konnten. Aber auch die chemische Industrie hat grössere Platingefässe zu ihrem Vortheil benutzt; es ist hierbei nur an die Einführung der kostspieligen Platingefässe in die Schwefelsäurefabriken und die Anstalten für Scheidung der edlen Metalle zu erinnern. Besonders nahm sich die russische Regierung, veranlasst durch den Platinreichthum des Uralgebirges, der Platinindustrie an. In Petersburg ward eine grosse Anstalt zur Herstellung von reinem Platin aus dem Erz ins Leben gerufen. Jedoch war die Verwendbarkeit des neuen edlen Metalls doch im Ganzen nur eine geringe und stand nicht in richtigem Verhältniss zu der jährlich aufgefundenen Menge desselben. Als daher im Jahre 1827[2]) die Platinvorräthe auf der Petersburger Münze sich zu einer beträchtlichen Menge (11 Pud) angesammelt hatten, suchte die Regierung diesen Vorräthen durch Verwendung des Platins als Münzmetall Absatz zu schaffen. Die neue Münze, welche übrigens nur in freiwilligen Umlauf gesetzt wurde, so dass Niemand zu deren Annahme verpflichtet war, bewährte sich jedoch nicht, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, bei der völligen Unsicherheit der Platinpreise im Handel, einen constanten Münzwerth festzustellen. In der That differirte bald der für die Platinmünzen angenommene Nominalwerth so bedeutend

---

[1]) Schon früher hatte Chabaneau das Platin mit bestem Erfolge in Barren darzustellen versucht; seine Erfindung blieb aber ohne Folgen und gerieth in Vergessenheit. [2]) Vergl. die Schrift: Im Ural und Altai, Briefwechsel zwischen Al. v. Humboldt u. Graf v. Cancrin. Leipzig, Brockhaus 1869.

von dem Handelswerthe des Platins, dass die russische Regierung sich im Jahre 1845 genöthigt sah, die Prägung von Platinmünzen einzustellen und die vorhandenen einzuziehen. Es waren im Ganzen an Platinmünzen ausgegeben worden 4 146 504 Rubel (4746 Rubel à Pud), wovon 3 263 292 Rubel an die Staatscasse zurückgeliefert wurden. In Folge der Aufhebung der Platinmünzen sank die jährliche Ausbeute bedeutend, so dass, während früher durchschnittlich jährlich 100 Pud, im Jahre 1843 sogar 210 Pud an die Regierung abgeliefert worden, die jährliche Ausbeute in den nächsten zehn Jahren nur etwa 40 Pud betrug. Im Jahre 1858, als die Platinpreise wieder constant zu steigen anfingen und in Folge dessen auch die Ausbeute am Ural eine grössere wurde, hat man die Idee der Platinmünzen wieder aufgenommen, um die in der Petersburger Münze als todtes Capital aufgehäuften Vorräthe von ca. 900 Pud zu verwerthen. Eine zu diesem Zwecke zusammenberufene Commission erklärte sich jedoch definitiv gegen die Wiedereinführung der Platinmünzen, hauptsächlich aus den Gründen, welche früher schon den ersten Versuch hatten scheitern lassen. Es wurde nun um bestehende Missverhältnisse aufzuheben die Platinindustrie des Landes freigegeben, und die obligatorische Reinigung des Rohplatins durch den Münzhof aufgehoben. Wie veränderlich seitdem die jährliche Production von Platinerz im Ural war, geht aus folgenden Zahlen hervor: Es wurden producirt: 1862 : 142 Pud 1 Pfd.; 1863 : 30 Pud 2 Pfd. 1864 : 24 Pud 9 Pfd.; 1865 : 138 Pud 32 Pfd.; 1867 : 107 Pud 38 Pfd.; und 1871 : 125 Pud 6 Pfd.

Von nicht unbedeutendem Einflusse auf die Entwickelung der Platinindustrie waren die mehrere Jahre fortgesetzten Untersuchungen, welche die französischen Chemiker Sainte-Claire-Deville und Debray über das Platin und die Platinmetalle angestellt hatten. Diese Arbeiten lieferten eine reiche wissenschaftliche Ausbeute durch Vermehrung der Kenntnisse dieser Metalle; sie lehrten das Platin in grösseren Massen schmelzen und zeigten die Möglichkeit, die Herstellung desselben wie der Legirungen des Platins mit seinen Begleitern durch Einführung des trocknen Weges zu vereinfachen.

Lange Zeit galt das Platin für unschmelzbar; erst als nach Entdeckung des Sauerstoff- und Wasserstoffgases man mittelst des Knallgasgebläses Temperaturen erzielte, welche alle bis dahin angewandten Hitzegrade bedeutend übertrafen, war die Möglichkeit zur Schmelzung von Platin gegeben. Verschiedene Angaben über die auch mit Benutzung anderer Wärmequellen gelungene Schmelzung von Platin sind darauf zurückzuführen, dass sich bei diesen Versuchen eine leichter schmelzbare Legirung von Platin mit Kohle oder Silicium gebildet hatte. Hierher gehören die Angaben von Lavoisier[1]), der kleine

[1]) S. den Aufsatz über die Elemente des Wassers von Prof. Oppenheim, S. 1 dieses Berichtes.

Platinkörner vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen hat, Aubel[1]) der Platin (und zwar bis $1^1/_2$ Lth.) in einem Rachette'schen Eisenhohofen zu wiederholten Malen geschmolzen hat (dessen Angaben von Heräus[2]) und Richter[3]) in dem angedeuteten Sinne widerlegt worden sind), und von Violette[4]), welcher angiebt, 50 g Platin in einem Windofen geschmolzen zu haben. Deville[5]) hat im Jahre 1852 die Construction eines Gebläseofens angegeben, mit dessen Hilfe es ihm gelungen ist, in Kalktiegeln (so dass eine Verunreinigung des Platins und die hierdurch veranlasste Erniedrigung des Schmelzpunktes ausgeschlossen war), Platin zu schmelzen. Der Erste, welcher das Knallgasgebläse anwandte, um grössere Mengen Platin zu schmelzen, war Hare[6]), es gelang ihm, 28 Unzen Platin, auch Iridium und Rhodium in relativ grösseren Mengen zu schmelzen; ferner sind von Bishop und Roberts in Newyork grössere Massen Platin auf diese Weise geschmolzen. Deville und Debray[7]) haben das Verfahren, Platin mittelst Knallgas zu schmelzen, durch Anwendung einer besonderen Ofenconstruction so vervollkommnet, dass dasselbe für den fabrikmässigen Betrieb geeignet wurde. Der von denselben angewandte Ofen besteht in seinem wesentlichsten Theil aus zwei gut auf einander passenden, innen mit Höhlungen zur Aufnahme des Platins versehenen, Hälften aus gebranntem Kalk. Das Gebläse wird durch eine Oeffnung des oberen, als Deckel dienenden Stückes eingeführt, während eine seitlich befindliche Rinne zum Hineinbringen und Ausgiessen des Platins dient. Zum Ausgiessen des geschmolzenen Platins eignen sich besonders die von Heräus zuerst benutzten Formen aus geschmiedetem Eisen, auf deren Boden, um die aus der Schmelzbarkeit der Form entspringenden Uebelstände zu beseitigen, ein Platinblech von 1 mm Dicke gelegt ist. Der Kalk empfiehlt sich als Material für die Herstellung der Oefen deshalb, weil er ein schlechter Wärmeleiter ist, die Wärme wie das Licht sehr vollkommen ausstrahlt und selbst reinigend auf das Platin einwirkt, indem die Verunreinigungen desselben, wie Eisen, Silicium u. s. w., oxydirt werden und in Verbindung mit Kalk als leichtflüssige Schlacke in den Kalk einziehen. Die grossen Mengen Sauerstoff, welche für den Betrieb nothwendig waren, gaben Veranlassung zur Aufsuchung neuer Methoden, den Sauerstoff im Grossen darzustellen. (Vergl. den Aufsatz: Sauerstoff, S. 1 dies. Ber.) Statt des Wasserstoffs ist später Leuchtgas in Anwendung gekommen. Als eine für den Chemiker erfreuliche Errungenschaft der

---

[1]) Aubel, Dingl. pol. J. CLXV, 278; CLXVIII, 28. [2]) Heräus, Dingl. pol. J. CLXVII, 132. [3]) Richter, Wagn. Jahresber. 1863, 148, aus Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1863, 195. [4]) Violette, Compt. rend. LXXV, 1027; Dingl. pol. J. CCVI, 283. [5]) Deville, Compt. rend. XXXV, 796; Dingl. pol. J. CXXVII, 114. [6]) Hare, Phil. Mag. 1847, 356; Dingl. pol. J. CVIII. 270. [7]) Deville u. Debray, Ann. chim. phys. [3] LVI, 385; Dingl. pol. J. CLIV, 130.

Anwendung des Knallgasgebläses in der Platinindustrie muss der Umstand hervorgehoben werden, dass es nunmehr auch gelang, Platin mit Platin zu löthen, eine Operation, welche vordem nur mittelst Gold ausgeführt werden konnte.

Darstellung des Platins aus dem Erz auf trocknem Wege. Eine der Hauptaufgaben, welche sich Deville und Debray stellten, war die, die bisher umständlichen Methoden der Reinigung des Platins zu vereinfachen und aus dem Platinerz durch möglichst einfache und billige Operationen ein für die Technik nutzbares, wenn auch noch Iridium und Rhodium haltiges Product zu erzielen. Die Principien der von ihnen vorgeschlagenen Methoden sind in Kurzem folgende [1]):

1. Schmelzen der Erze für sich. Durch das Schmelzen der Erze in den erwähnten aus Kalk geformten Oefen erhält man ein ziemlich reines Platin, welches, Iridium und Rhodium ausgenommen, fremde Metalle oder andere Verunreinigungen nicht mehr enthalten kann. Die Verfasser bemerken, dass sich diese Methode zum Wiederherstellen von altem Platin besonders gut eigene, indem alle in demselben enthaltenen Beimengungen: Schwefel, Phosphor, Arsenik, Gold (an Löthstellen), Eisen, Kupfer, Palladium, Osmium, abgeschieden und vom Kalk absorbirt oder verflüchtigt werden. Das erhaltene Platin ist so geschmeidig und weich, wie das Kupfer und daher für Medaillen vorzüglich geeignet, für die meisten Anwendungen aber zu weich. Soll Platinerz auf diese Weise verarbeitet werden, so wird demselben, um die Masse des Ofens zu schonen, Kalk zugesetzt; man erhält in diesem Falle brauchbare Legirungen des Platins mit Iridium und Rhodium.

2. Darstellung des reinen Platins durch Schmelzen des Erzes mit Bleiglanz. Es beruht diese Methode auf der Eigenschaft des Bleies sich mit dem Platin und den in demselben enthaltenen Metallen zu legiren, während das Osmium-Iridium sich gegen das Blei indifferent verhält, so dass man dasselbe nach dem Schmelzen am unteren Theile des platinhaltigen Bleiregulus antrifft. Ist Eisen zugegen, so hindert dasselbe die Einwirkung des Bleies auf die Metallkörner; die Verfasser nehmen statt des Bleies Bleiglanz, aus welchem durch das Eisen Blei abgeschieden wird. Zur Darstellung im Kleinen werden einige Kilogramme Platinerz mit dem gleichen Gewicht Bleiglanz und einem Flussmittel, bestehend aus Glas und Borax, in einem Tiegel bis zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt. Wenn das Osmium-Iridium

[1]) Sainte-Claire-Deville u. Debray, Ann. chim. phys. [3] LVI, 385; [3] LXI, 5; Compt. rend LIV, 1139; Dingl. pol. J. CLIII, 38; CLIV, 130, 199, 287, 383; CLXV, 198, 205.

sich abgeschieden hat, wird unter Verstärkung der Hitze auf die Masse Bleiglätte aufgetragen, bis alle Entwickelung von schwefliger Säure aufhört. Die Operation muss so geleitet werden, dass am Ende dem Blei sämmtlicher Schwefel entzogen wird. Von der erhaltenen Legirung wird das unten befindliche Osmium-Iridium losgesägt und bei folgenden Operationen wieder zugegeben. Das Blei wird bei hoher Temperatur und in einem lebhaften Luftstrom cupellirt und das erhaltene Platin, auf dessen Oberfläche sich ein schwarzes leicht durch Bürsten zu entfernendes Pulver, welches einen grossen Theil des Rhodiums und Iridiums enthält, ablagert, auf die sub I. erwähnte Weise im Kalkofen oder Kalktiegel geschmolzen und raffinirt. Für die Fabrikation im Grossen wird das Schmelzen in einem Flammenofen vorgenommen. Ausserdem haben die Verfasser noch eine andere Methode angegeben, die den nassen Weg mit dem trocknen combinirt und die Reindarstellung des Platins mit geringeren Kosten als nach den bisher angewandten Methoden gestatten soll. Sie lösen das Platinerz in Königswasser auf, zersetzen die gebildeten Chloride durch Hitze und trennen das reducirte Platin von den nicht reducirten Metalloxyden durch Schlämmen. Das so erhaltene Platin, aus dem man durch Behandlung mit Salpetersäure noch etwas Palladium ausziehen kann, ist bis auf eine Spur von Iridium rein und nach dem Schmelzen äusserst weich und dehnbar. Zur Auflösung des Erzes in Königswasser schlagen die Verfasser die Benutzung von Platin-Iridium-Apparaten vor, welche von Königswasser nicht angegriffen werden. Diese Methoden gestatten auch, unter Zuhilfenahme von Platinrückständen die Herstellung von Legirungen des Platins mit Iridium und Rhodium von bestimmter Zusammensetzung.

Darstellung des Platins auf nassem Wege. Die von Deville und Debray empfohlenen Methoden der Platindarstellung auf trocknem Wege haben jedoch keinen Eingang in die Platinindustrie finden können, da sich der Anwendung derselben vielfache Schwierigkeiten in den Weg stellten. Die Schmelzung des Platins in grösseren Massen zu einem homogenen Ganzen ist keine leichte Arbeit und bietet nicht immer die wünschenswerthe Garantie, dass das Platin auch von sämmtlichen Verunreinigungen befreit wird; auch haben die Legirungen des Platins mit dem Iridium und Rhodium nicht genügende Verwendung gefunden. Daher wird bisher noch überall die Darstellung des Platins auf nassem Wege ausgeführt. Auf der Petersburger Münze wurde die Methode von Döbereiner angewandt, die auf der Annahme beruht, dass das Platin aus Lösungen, in denen es als Chlorid enthalten ist, bei Ausschluss von Licht nicht durch Kalk gefällt wird. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Annahme nicht richtig ist; es wird das Platin auch theilweise durch Kalk gefällt und das aus der Lösung gewonnene Platin ist nicht rein, sondern noch mit Iridium gemengt. W. v. Schnei-

der[1]) veröffentlichte in Folge dessen ein neues Verfahren, welches bessere Resultate und ein vollständig reines Platin liefert. Das Platinerz wird nach demselben in Königswasser gelöst, wobei man gut thut, einen Ueberschuss von Salzsäure hinzuzufügen, damit das Iridium und Rhodium beim Eindampfen der Lösung, wenn auch nur zum Theil in Sesquichloride übergehen, welche später durch Salmiak nicht fällbar sind. Die Lösung wird nahezu bis zur Trockniss eingedampft, nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und gekocht. Während des Kochens setzt man wenige Tropfen Alkohol hinzu. Der entstandene Niederschlag wird noch warm in Salzsäure gelöst und die nun erhaltene Lösung mit Salmiak gefällt; durch Glühen des Platinsalmiaks erhält man reinen Platinschwamm.

In der Fabrik von Heräus in Hanau wird das folgende Verfahren angewandt: Das rohe Erz wird mit einem Gemisch von 1 Thl. Königswasser und 2 Thln. Wasser in Glasretorten unter 12″ Wasserdruck gelöst (durch den erhöheten Druck wird nach Dullo[2]) die Lösung des Platins in Königswasser beschleunigt). Die Lösung wird eingedampft und die trockne Masse auf 125° erhitzt, bei welcher Temperatur das Palladium- und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt werden (aus der ursprünglichen Lösung des Platinerzes in Königswasser erhält man durch Salmiak stets einen rothen Iridium- und eisenhaltenden Niederschlag). Aus der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abscheidet. Aus der nach der Fällung des Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisendrehspähne gefällt; der durch Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreite Niederschlag wird aufs Neue in Königswasser gelöst; aus der Lösung erhält man durch Salmiak eine neue Menge Platin- und Iridiumsalmiak. Aus den Mutterlaugen, sowie aus den Rückständen vom Auflösen des Erzes in Königswasser, werden die das Platin begleitenden Metalle: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium gewonnen. Der aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm wird gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel mit überschüssigem Sauerstoff zusammengeschmolzen. Das meiste im Handel vorkommende Platin ist nicht rein, sondern enthält, wie die russischen Münzen, bis 2 p.C. Iridium, eine Beimengung, die das Platin besonders geeignet für Geräthe macht.

Die Platingeräthschaften insbesondere Tiegel werden häufig beim Gebrauch trotz der sorgfältigsten Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaassregeln brüchig und rauh auf der Oberfläche. Als Ursache

---

[1]) v. Schneider, Dingl. pol. J. CXC, 118, aus Russ. Zeitschr. Pharm. 1868, 406. [2]) Dullo, J. pr. Chem. LXXVIII, 369.

dieser Erscheinung wird von Wittstein [1]) ein Osmiumgehalt des Platins, der sich während des Erhitzens verflüchtigt, von Pleischl [2]) die mangelhafte technische Bearbeitung, in Folge deren kleine Zwischenräume im Platin bleiben, die sich beim Erhitzen allmälig erweitern, von Erdmann und Pettenkofer [3]) eine allmälige Auflockerung und moleculare Veränderung der Oberfläche angenommen. In den meisten Fällen wird jedoch, wie Stolba [4]) bemerkt, diese Erscheinung wohl durch die Einwirkung des Leuchtgases veranlasst, in dem sich bei Hellrothgluth leicht Kohlenplatin bildet, welches fortgerissen wird und die Tiegel rauh macht. Diese Wirkung findet um so weniger statt, je blanker der Tiegel ist, so dass die durch das Putzen der Tiegel mit Seesand immer blank erhaltene Oberfläche die Bildung von Kohlenplatin erschwert. Besonders schädlich wirken jedoch auf die Platintiegel die häufigen Verunreinigungen des Leuchtgases, wie Schwefel- und, in seltenen Fällen, Arsenwasserstoff.

Mit Platin plattirte Gefässe. Man hat zu verschiedenen Zeiten versucht, die kostspieligen Geräthschaften aus reinem Platin durch Geräthschaften aus Kupfer oder anderen Metallen, welche mit einem dünnen Platinblech plattirt sind, zu ersetzen. Bromeis [5]) beschrieb ausführlich das zum Plattiren verschiedener Metalle einzuschlagende Verfahren. Er hält die Verbindung des Platins mit dem zu plattirenden Metall durch Löthen für ungeeignet. Zu einer dauerhaften Verbindung des Platins mit Silber bedarf es nach ihm lediglich einer rein metallischen Oberfläche. Zum Plattiren des Kupfers und Messings sind zwei Wege anwendbar: entweder versilbert oder vergoldet man die Oberfläche des Metalls oder man verbindet das Platinblech mit der Unterlage durch Schweissen mittelst Platinschwamm. Auf diese Art plattirte Schalen sollen dem Angriffe der stärkeren Säuren noch widerstehen, wenn der Platinüberzug nur die Dicke von $^1/_{3000}$ Linie besitzt. Durch wiederholtes Glühen blättert sich jedoch der Ueberzug ab, so dass die Plattirung besser für Abdampfschalen als für Glühgefässe geeignet ist. Desgleichen berichtet Stahlschmidt [6]), dass in platinplattirten Kupferschalen, welche von der Firma Sy und Wagner zu Berlin in den Handel gebracht wurden, die verschiedensten Säuren in jeder beliebigen Concentration Wochen lang aufbewahrt, sowohl im Wasserbade wie über freiem Feuer abgedampft werden konnten, ohne dass eine Spur Kupfer aufgelöst wurde. Deville und Debray in ihren Arbeiten über Platin empfehlen die Anwendung des geschmol-

---

[1]) Wittstein, Dingl. pol. J. CLXXIX, 299. [2]) Pleischl, Pogg. Ann. LXIII, 111. [3]) Erdmann, J. Chem. LXXIX, 117; Dingl. pol. J. CLVI, 393. [4]) Stolba, Dingl. pol. J. CXCVIII, 177. [5]) Bromeis, Dingl. pol. J. CXVI, 283. [6]) Stahlschmidt, Verh. d. Vereins z. Bef. des Gewerbefleisses in Pr. 1865, 90. Dingl. pol. J. CLXXIX, 162.

zenen Platins für derartige Zwecke, da es nicht die Porosität des gewöhnlichen Platins besitze. Derartige plattirte Abdampfgeräthe haben jedoch keine Verbreitung gefunden, hauptsächlich wohl deshalb, weil sie eine äusserst sorgfältige Behandlung erfordern; wohl aber ist die Platinplattirung für andere Zwecke, zur Herstellung von Wagschalen, für chemische Wagen, Spitzen von Blitzableitern, angewandt worden.

Platinschwarz und Platinschwamm. Das Platin wird aus seinen Verbindungen mit der grössten Leichtigkeit reducirt und hat in fein zertheiltem Zustande mancherlei Verwerthung gefunden. Das durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene Platin wird Platinschwamm, das aus den Lösungen des Platinchlorids (meist durch organische Stoffe) gefällte Platin Platinschwarz oder Platinmohr genannt. Der Platinschwamm sowohl wie das Platinschwarz besitzen die Eigenschaft des Platins, auf seiner Oberfläche Sauerstoff zu condensiren, in hohem Grade und veranlassen hierdurch starke Oxydationswirkungen. Platinschwamm in einen Strom von Wasserstoff gebracht, entzündet denselben, Platinschwarz vermag Alkohol zu Essigsäure zu oxydiren. Döbereiner, welcher zuerst diese Eigenschaft beobachtete, benutzte dieselbe zur Construction der bekannten Platinfeuerzeuge, welche vor der Vervollkommnung und allgemeineren Einführung der Streichzündhölzer eine grosse Verbreitung gefunden hatten. In neuerer Zeit hat Grüel[1]) wieder die Aufmerksamkeit auf diese Feuerzeuge, welche unter gewissen Verhältnissen immer noch eine praktische Verwendung zulassen, gelenkt, und namentlich die Vorsichtsmaassregeln specieller angegeben, welche bei Benutzung derselben zu beachten sind. In ähnlicher Weise hat das Platinschwarz bei den Platin-Räucherapparaten Verwendung gefunden. Döbereiner schlug ferner die Anwendung des Platinschwarzes für die Darstellung von Essigsäure vor; er empfahl mit Platinchlorid und Alkohol getränkte Holzkohlenstücke in einem bedeckten Tiegel zu glühen und mit Hilfe des auf diese Weise erzielten, fein vertheilten Platins den Alkohol in Essigsäure überzuführen. Artus[2]) hat dies Verfahren geprüft und die Resultate seiner Versuche mitgetheilt. Die Wirkung der platinhaltigen Kohle, welche erst nach fünfwöchentlichem Gebrauch wieder ausgeglüht werden musste, soll überraschend sein, die Säuerung sehr schnell und vollkommen erfolgen und der Essig einen angenehmen Geruch erhalten.

Von neueren Methoden, die zur Darstellung des Platinschwarzes vorgeschlagen worden, mögen folgende erwähnt werden:

Brunner[3]) empfiehlt die Lösung des Platinchlorids durch das fein

---

[1]) Grüel, Verh. der polyt. Ges. zu Berlin 1870/71, 188; Industrieblätter 1873, 425; Dingl. pol. J. CCXI, 243. [2]) Artus, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 158, aus Vierteljahrsschrift f. technische Chemie. [3]) Brunner, Dingl. pol. J. CL, 376.

zertheilte metallische Eisen zu reduciren, welches man durch Glühen von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhält; das überschüssige Eisen wird durch Kochen mit Salpetersäure entfernt. Nach Hempel[1]) wird ein vorzügliches Platinschwarz auf einfache Weise dadurch erhalten, dass man die Lösung des Platinchlorids mit Eisenvitriol und Natronlauge vermischt und hierauf mit Salzsäure versetzt. Es bleibt Platinschwarz als ein schwarzes Pulver zurück, welches mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet wird.

Ueberzüge von Platin auf Metallen, Porzellan, Glas u. s. w. Das durch Reduction von Platinchlorid erhaltene fein zertheilte Platin hat vielfache Verwendung zum Verplatiniren verschiedener Körper, theils um dieselben gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen, theils um gewisse Farbeneffecte zu erzielen, gefunden. Das Ueberziehen der Metalle mit Platin geschieht auf verschiedene Weise, entweder werden die betreffenden Gegenstände mit dem Verplatinirungsmittel (z. B. einem Gemenge von Platinsalmiak mit Weinstein) abgerieben, oder sie werden in der Platinirflüssigkeit gekocht oder auf galvanischem Wege mit dem Platinüberzuge versehen. Die Platinirflüssigkeiten sind meist etwas alkalisch gemachte Gemenge der Lösungen von Platinchlorid und Kochsalz, oder auch mit organischen Substanzen versetzte Lösungen des Platinchlorids. Vorschriften zur Erzeugung von Platinniederschlägen auf Metallen sind in neuerer Zeit gegeben worden von Roseleur und Lanaux[2]), Iwreinoff[3]), Böttger[4]), Hunt[5]) und Wild[6]). Es mag von diesen hier nur die Vorschrift von Böttger angegeben werden. Man versetzt eine Auflösung von Platinchlorid so lange mit kohlensaurem Natrium, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, löst in der Flüssigkeit eine kleine Quantität Stärkezucker auf und fügt schliesslich soviel Chlornatrium hinzu, dass das beim Verplatiniren sich ausscheidende Metall nicht mehr schwärzlich erscheint, sondern eine rein weisse Platinfarbe zu erkennen giebt. Um kleinere Gegenstände mit einer dünnen Platinschicht zu überziehen, genügt es schon, sie in ein siebartig durchlöchertes Zinkgefäss zu legen und dasselbe in die auf 60° C. erwärmte Platinsolution auf wenige Augenblicke einzutauchen, die Gegenstände alsdann abzuwaschen und schliesslich in Sägespähnen zu trocknen. Zum Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks empfiehlt Böttger[7]) eine Lösung von Platinchlorid (1 Thl. Platinchlorid, 1 Thl.

---

1) Hempel, Ann. Chem. Pharm. CVII, 97; Dingl. pol. J. CXLIX, 444.
2) Roseleur u. Lanaux, Dingl. pol. J. CXXXVIII, 318 aus Polyt. Notizblatt 1855, 55. 3) Böttger, Ueber Iwreinoff's Verfahren: Dingl. pol. J. CXXXVI, 464, aus Jahresber. des physik. Ver. zu Frankfurt a/M. 1853/54. 4) Böttger, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 252, aus Jahresber. d. physik. Ver. zu Frankfurt a./M. 1866/67. 5) Hunt, Dingl. pol. J. CLXVIII, 35.
6) Wild, Dingl. pol. J. CLIII, 238, aus Arch. Pharm. CXLVIII, 112.
7) Böttger, J. pr. Chem. XCIV, 440; Dingl. pol. J. CLXXVI, 307.

arabisches Gummi und 12 Thle. Wasser); Schriftzüge, welche man mit dieser Lösung mittelst eines Gänsekiels auf einem blanken Zinkblech ausführt, treten sogleich mit sammtschwarzer Farbe hervor. Uebergiesst man das Zink mit Wasser, bevor die Schrift getrocknet ist und legt man es zuerst wenige Augenblicke in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür und dann in verdünnte Salpetersäure, so kann man auf diese Weise die Schriftzüge vergolden.

In der Porcellanmalerei wird das Platin als Scharffeuerfarbe und zur Herstellung des Glanzplatins und der sogenannten Lustrefarben, welche für Verzierungen auf Porzellan, Fayence und feinem Steinzeug dienen, angewandt. Lüdersdorf[1]) löst zu diesem Zweck Platinchlorid in Weingeist und vermischt die Lösung mit Lavendelöl; diese Flüssigkeit wird auf die zu verplatinirende Fläche vermittelst eines Pinsels möglichst gleichmässig aufgetragen und unter der Muffel eingebrannt. Aehnlich ist das von Böttger[2]) vorgeschlagene Verfahren. Nach anderen Methoden, die von Salvétat[3]), Brianchon[4]), Schwarz[5]) und Anderen vorgeschlagen worden sind, wird Platinschwamm oder eine Platinverbindung mit einem Blei- oder Wismuthfluss vermischt und dieser Fluss auf die zu verzierende Fläche aufgetragen und eingeschmolzen. Elsner[6]) giebt ein Verfahren an, Porzellangegenstände mit einem festsitzenden, glänzenden und starken Ueberzuge von Platinschwarz zu versehen, welches bei dem stärksten Gutofenfeuer des Porzellanofens eingebrannt wird. Derartige innen mit einem starken Platinüberzug versehene Porzellanschalen sollen für viele Zwecke die Platinschalen zu ersetzen im Stande sein.

Die Verplatinirung von Glas hat hauptsächlich den Zweck, spiegelnde Flächen zu erlangen, welche in vielen Beziehungen die Metallspiegel ersetzen sollen. Auch kleinere Glasartikel, wie Glasknöpfe u. s. w., werden namentlich in Böhmen jetzt vielfach mit Platin überzogen. Mehrere der zum Verplatiniren von Porzellan empfohlenen Methoden sind auch für Glas anwendbar. Böttger giebt an, dass es nach seinem Verfahren auch gelingt, Glas mit einer dünnen, silberglänzenden Schicht Platin zu überziehen und es den in der Anfertigung optischer Gläser bewanderten Industriellen nicht mehr schwer fallen dürfte, mit Platin bekleidete Hohlspiegel aller Art, sowohl kleine für das Mikroskop, wie solche von grösseren Dimensionen für astronomische Zwecke herzustellen. Lüdersdorf bemerkt, dass die Platinspiegel wirklichen Metallspiegeln

[1]) Lüdersdorf, Verh. d. Ver. zur Bef. d. Gewerbefleisses in Pr. 1847; Dingl. pol. J. CV, 36. [2]) Böttger, Dingl. pol. J. CXCII, 475, aus Jahresber. d. phys. Ver. zu. Frankfurt a./M. 1867/68. [3]) Salvétat, Ann. chim. phys. [3] XXV, 342; Dingl. pol. J. CXII, 45. [4]) Salvétat, Ueber Brianchon's Verfahren Polyt. Centralbl. 1858, 1242; Dingl. pol. J. CL, 216; CLVII, 65. [5]) Schwarz, Dingl. pol. J. CXCVII, 243. [6]) Elsner, Dingl. pol. J. CLX, 316 aus Elsner's chem. techn. Mitth. 1859/60.

nicht nachstehen und vor diesen den Vorzug haben, dass sie leichter darzustellen sind, eine grössere Haltbarkeit haben und nicht erblinden. Fernere Methoden, Glas namentlich zur Anwendung für physikalische Instrumente zu verplatiniren, sind angegeben von Petitjean[1]) (Gemisch von Platinchlorid mit zweifach weinsaurem Natrium), Vasserot[2]) (Gemisch von Platinchlorid mit Lavendelöl). Am meisten ist das Verfahren von Dodé ausgearbeitet worden. Auf Grund seines Patentes haben die Herren Creswell und Tavernier in der Nähe von Paris eine Fabrik von Platinspiegeln eingerichtet. Das in letzterer angewandte Verfahren ist nach den Mittheilungen von Salvétat[3]) und Jouglet[4]) folgendes: Trocknes Platinchlorid wird mit Lavendelöl zu einer Flüssigkeit angerieben, welche auf die Glasfläche aufgetragen wird; beim Verdunsten hinterlässt dieselbe eine gleichmässig dicke, von Blasen und ausgelaufenen Rändern freie glänzende Schicht von Metallstaub, welche sogleich spiegelt und dem Glase fest anhaftet, wenn die Temperatur beim Einbrennen hoch genug und ein passendes Flussmittel (als solches dient ein Gemenge von Bleioxyd und borsaurem Bleioxyd) benutzt wird. Die Platinspiegel zeichnen sich durch grosse Haltbarkeit aus und bedürfen zu ihrer Herstellung keines vollkommen fehlerfreien Glases, da das Platin, auf einer abgeschliffenen und polirten Seite aufgetragen, durch unmittelbare Spiegelung scharfe Bilder giebt. Die platinirten Glasflächen haben die Eigenthümlichkeit, dass sie bei auffallendem Lichte spiegeln, während sie in durchfallendem Lichte transparent sind, so dass man durch ein solches Glas alles, was vor demselben geschieht, beobachten kann, ohne selbst von draussen gesehen zu werden. Zum Belegen von 1 □m Glasfläche genügt ein Stück Platinblech im Werthe von 1 Franc. In neuerer Zeit hat Dodé sein Verfahren dadurch verbessert, dass er die Spiegel mit einer Mischung von Gold und Platin belegt. Nach der hierüber veröffentlichten Patentschreibung[5]) werden beide Metalle in Königswasser gelöst und die Lösungen zur Trockniss abgedampft. Der Rückstand wird mit Lavendelöl, Terpentinöl und geschwefeltem Terpentinbalsam gemischt auf die Glasfläche aufgetragen und mit Hilfe eines Schmelzmittels eingebrannt.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich Platin auf Glas übertragen lässt, veranlasste Dullo[6]) zu dem Vorschlage, die Spitzen der Glasröhren des Marsh'schen Apparates, um ihr Zuschmelzen zu verhindern, mit einer Platinschicht zu überziehen; es geschieht dies einfach durch Eintauchen der Röhren in eine Platinchloridlösung und nachheriges Erhitzen der-

---

[1]) Petitjean, Mechanics Magazine LXV, 4; Dingl. pol. J. CXLI. 441. [2]) Vasserot, Dingl. pol. J. CLIII, 42. [3]) Salvétat, Bullet. de la société d'encouragement 1865, 526; Dingl. pol. J. CLXXX, 39. [4]) Jouglet, Compt. rend. LXX, 52; Dingl. pol. J. CXCV, 464. [5]) Dodé, Ber. chem. Ges. 1873, 1273. Dingl. pol. J. CCXI, 74. [6]) Dullo, Journ. f. prakt. Chem. LXXVIII, 367.

selben. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis die Platinschicht die gewünschte Stärke erlangt hat.

Ferner mögen noch folgende Anwendungen, welche man von dem reducirten Platin gemacht hat, erwähnt werden: Grüne[1]) wandelt die photographischen Silberbilder durch Behandlung mit einer Platinchloridlösung und Auswaschen des gebildeten Chlorsilbers mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in Platinbilder um, welche, in Email eingebrannt, ein grauschwarzes Bild liefern. Reimann[2]) theilt mit, dass eine Auflösung von 1 Gewichtstheil Platinchlorid in 16 Thln. Wasser sich zur Herstellung einer unzerstörbaren Tinte zum Zeichnen von Leinengeweben eigne. Das Leinenzeug wird angefeuchtet mit einer Lösung von 3 Thln. Soda und 3 Thln. Gummi in 12 Thln. Wasser. Nach dem Trocknen des Zeugs schreibt man mit der Platinlösung auf dasselbe und feuchtet die getrockneten Schriftzüge mit einer Auflösung von 1 Thl. Zinnchlorür in 4 Thln. Wasser an.

Legirungen des Platins. Ueber Versuche, Legirungen des Platins mit anderen Metallen technisch zu verwerthen, liegen folgende Angaben vor: Faraday und Stodard haben zahlreiche Versuche über Legirungen des Platins mit dem Stahl angestellt; später kam mehrmals sogenannter Platinstahl in den Handel, der aber nach Schwarz[3]) meist keine Spur Platin enthielt. Eine Legirung von gleichen Theilen Platin und Stahl wurde zur Herstellung von Metallspiegeln empfohlen[4]). Jouglet[5]) schlug mehrere Metalllegirungen für Münzzwecke vor. Helouis[6]) stellte verschiedene Legirungen von Nickel und Zinn mit kleinen Mengen Platin für die verschiedenartigsten Zwecke (Bestecke, Schellen, Luxusartikel, Fernrohre), ebenso auch Legirungen von Messing, Nickel und Platin her. Mention und Wagner[7]) schlagen Legirungen des Platins mit Silber und Kupfer als Unterlage für Email statt des Goldes vor. Sie stellen ferner verschiedene ähnliche Legirungen her, welche sie zur Anfertigung von Uhrgehäusen, Rädern der Taschenuhren, Schmucksachen und Schreibfedern empfehlen. Derartige Legirungen von Platin, Silber und Kupfer sind auch von Mallet[8]) zur Herstellung von Schreibfedern benutzt worden, welche sehr elastisch und von Tinten unangreifbar sind, sie werden an das aus Platin und Silber bestehende Oberstück angenietet und erhalten Spitzen von Rubin

---

[1]) Grüne, Dingl. pol. J. CXCVIII, 520; Ber. Chem. Ges. 1868, 54. [2]) Reimann, Naumann's Jahresber. f. Chem. 1870, 1264; Illustrirte deutsche Gewerbeztg. 1869, 314; Dingl. pol. J. CXCV, 285. [3]) Schwarz, Dingl. pol. J. CLXII, 76 aus Breslauer Gewerbebl. 1861. [4]) Wagner, Jahresber. der chem. Technologie, 1868, 152. [5]) Jouglet, Monit. scientif. 1872, 1003. [6]) Helouis, Ber. chem. Ges. 1873, 42, [7]) Mention und Wagner, Dingl. pol. J. CVIII, 396, aus: Polyt. Centralbl. 1848. [8]) Muspratt-Kerl, Theor. prakt. u. analyt. Chemie 1869, IV, 887.

oder Osmium-Iridium. Auch in der Zahntechnik haben diese Legirungen unter dem Namen „Palladium" Verwendung gefunden. Eine grössere Wichtigkeit haben jedoch in der Neuzeit die Legirungen des Platins mit den Platinmetallen, namentlich dem Iridium, erlangt. Deville und Debray, welche bei ihren Versuchen, Platin auf trocknem Wege darzustellen, derartige Legirungen erhielten, machten zuerst darauf aufmerksam, dass dieselben sich in ihrer Anwendung für chemische Geräthschaften vor dem reinen Platin durch ihre grössere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auszeichnen. Desmoutis in Paris nahm 1857 in England ein Patent auf die Anfertigung von Legirungen des Platins mit Iridium, Rhodium oder Ruthenium oder mit mehreren dieser Metalle zusammen und die Verwendung dieser Legirungen zu chemischen und physikalischen Geräthschaften, Goldschmiedearbeiten, chirurgischen Instrumenten u. s. w. Diese Legirungen bestehen je nach dem Zweck, für den sie bestimmt sind, z. B. aus 90 Thln. Platin und 10 Thln. der anderen Metalle. Ein anderes Patent, betreffend die Behandlung des Platinerzes, um Legirungen des Platins mit Palladium, Rhodium und Iridium zu erhalten, wurde von Newton [1]) genommen. Pèlouze [2]) zeigte 1859 in der französischen Akademie eine von Jacobi in Petersburg eingesandte Medaille aus einer Legirung von Platin und Iridium vor, welche nach dem von Deville und Debray angegebenen Verfahren dargestellt war, und bemerkte, dass diese Legirung sich leicht auswalzen lasse und wenn der Iridiumgehalt nicht unter 20 Proc. betrage, vom Königswasser fast gar nicht angegriffen werde. Die bemerkenswerthen Eigenschaften der Platin-Iridium-Legirung haben in neuerer Zeit die Aufmerksamkeit der internationalen Commission für die Anfertigung der neuen Metermaasse erregt. Die französische Section, welche im Auftrage derselben für die verschiedenen Länder, welche das metrische System der Maasse und Gewichte angenommen haben, die neuen Normalmaasse zu liefern hat, hat als Material für dieselben eine Legirung von 9 Thln. Platin und 1 Thl. Iridium gewählt. Diese Legirung ist sehr hart, ebenso elastisch wie Stahl, schwerer schmelzbar als Platin und ganz unveränderlich.

Darstellung der Platinmetalle. Die Reindarstellung der Platinmetalle gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Mineralchemie, an deren Lösung die bedeutendsten Chemiker, Wollaston, Berzelius, Wöhler, sowie Claus, Fritzsche, Fremy und Andere gearbeitet haben. Als die Verarbeitung des Platinerzes grössere Ausdehnung erlangte und sogar im fabrikmässigen Betrieb ausgeführt wurde, trat natürlich das Bestreben wieder in den Vordergrund, die sich immer mehr anhäu-

---

[1]) Newton, Dingl. pol. J. CXLVIII, 415. [2]) Pelouze, Compt. rend. XLIX, 896; Dingl. pol. J. CLV, 118.

fenden kostbaren Rückstände von der Platinfabrikation für Wissenschaft und Technik nutzbar zu machen. Aus der grossen Zahl der für die Technik vorgeschlagenen Methoden für die Darstellung der Platinmetalle mögen einige hier beispielsweise erwähnt werden. Das Material hierzu liefern hauptsächlich die Rückstände vom Auflösen des Platins in Königswasser (sie enthalten Osmium, Iridium und Ruthenium), sowie die Mutterlaugen, welche bei der Herstellung des Platins nach der Ausfällung des Platinsalmiaks bleiben, ferner die Osmium-Iridium enthaltenden Platinerze Californiens und das palladiumhaltige Gold aus Brasilien.

In der Fabrik von Heräus in Hanau, in welcher die Darstellung der Platinmetalle bereits gewerbsmässig ausgeführt wird, wird folgendes Verfahren in Anwendung gebracht: Die Mutterlaugen von der Platindarstellung werden eingedampft, wobei sich Iridiumsalmiak mit wenig Platin ausscheidet. Die concentrirte Lauge wird einige Zeit bei Seite gestellt, vom ausgeschiedenen Iridiumsalmiak getrennt, verdünnt und mit Zink gefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure digerirt, gewaschen und geglüht. Königswasser löst aus demselben Palladium und eine kleine Menge Gold auf, während unreines Rhodium zurückbleibt. Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und durch Salzsäure das Palladium ausgefällt. Der Rückstand vom Auflösen des Platins, der bei russischem Platin durchschnittlich gegen 8 p.C. beträgt, wird, um ihn mürbe zu machen, geglüht, gemahlen und geschlämmt, um den grössten Theil des Eisens, Gangart u. s. w., zu entfernen. Der Staub, der jetzt noch 2 bis 3 p.C. vom ursprünglichen Erz beträgt, wird mit gleichen Theilen eines Gemisches aus Borax und Salpeter geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Behandlung der zerriebenen Schmelze mit Salzsäure und Wasser bleiben vorzugsweise die Platinmetalle zurück. Dieselben werden mit der doppelten Menge Zink im Graphittiegel legirt, die erhaltene Legirung wird zerstossen und gemahlen und durch Salzsäure vom Zink befreit. In Röhren aus hessischem Thon mit gläsernen Vorlagen wird die Masse durch Chlor aufgeschlossen. Man erhält auf diese Weise neben einer kleinen Menge Platin, Iridium und Osmiumchlorid. Aus dem im Wasserstoffstrome geglühten Rückstande wird durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter das Ruthenium ausgezogen.

Guyard[1]) beschreibt ein Verfahren, welches sich in der Fabrik von Johnson, Matthey & Comp. in London bewährt hat. Die festen Rückstände vom Auflösen des Platins, welche Gangart, Osmium-Iridium, das nicht von chemischen Reagentien angegriffen wird, ferner angreifbares Osmium-Iridium und Körner einer Legirung von Platin, Iridium und Rhodium enthalten, werden mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen Aetznatron und Natronsalpeter in einem schmiedeeisernen Tiegel mit dicken Wänden bei lebhafter Rothgluth

[1]) Guyard, Compt. rend. LVI, 1177; Dingl. pol. J. CLXIX, 278.

geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, aus der Lösung, welche osmiumsaures Natrium enthält, wird das Osmium durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die ungelösten Oxyde werden in Königswasser gelöst und diese Lösung, welche Eisen, Kupfer, Blei, Iridium, Rhodium, Platin und Ruthenium enthält, wird ebenso wie die Mutterlaugen, welche bei der Ausfällung des Platinsalmiaks geblieben waren, abgedampft, um das Königswasser zu verjagen; der Rückstand wird wieder in Wasser und Salzsäure gelöst und bei ungefähr 70° C. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der von den Schwefelmetallen abgegossenen Flüssigkeit wird durch Eisen noch etwas Iridium gefällt. Die Schwefelmetalle werden in schmiedeeisernen oder Platingefässen mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, um sie von den Verunreinigungen zu befreien, und alsdann in Königswasser gelöst. Mittelst Salmiak werden die verschiedenen Metalle aus der Lösung abgeschieden.

Die goldhaltigen Osmium-Iridium-Erze Californiens werden nach Gibbs[1]) im Probiramte zu Newyork mit der zweifachen Gewichtsmenge Silber geschmolzen, wobei sich in der entstehenden Goldsilberlegirung das Osmium-Iridium zu Boden setzt. Die Legirung wird vom Osmium-Iridium abgegossen und letzteres mehrmals mit Silber geschmolzen; die letzten Spuren Silber und Gold werden durch Salpetersäure und Königswasser ausgezogen. Das Osmium-Iridium wird an Fabrikanten von Schreibfedern (s. o.) verkauft, welche die harten Theile herausziehen und als Federspitzen verwenden. Am besten eignen sich die rundlichen, derben Körner, welche durch Schlag oder Erhitzen nicht blättern und von den platten, tafelförmigen Krystallen auch in der Zusammensetzung verschieden zu sein scheinen. Aus dem brasilianischen, Palladium enthaltenden, Gold lässt sich nach Cox[2]) das Palladium dadurch gewinnen, dass man ersteres mit seinem gleichen Gewicht Silber und etwas Salpeter zusammenschmilzt und dann mit Salpetersäure behandelt. Aus der salpetersauren Auflösung wird zunächst das Silber als Chlorsilber und alsdann das Palladium durch Zink gefällt.

Besonders haben aber Deville und Debray zahlreiche und umfassende Versuche zur Reindarstellung der Platinmetalle angestellt; das Ergebniss dieses Theils ihrer Versuche war die Auffindung genauer und zuverlässiger Methoden zur Untersuchung der Platinerze, sowie die genaue und wissenschaftliche Erforschung der Eigenschaften der reinen Metalle und die Berichtigung zahlreicher in den vorhandenen Angaben befindlicher Irrthümer. Die Details der von ihnen angewandten Methoden, welche im Laufe ihrer Arbeiten mannichfache Umgestaltungen erlitten, lassen sich kaum im Auszuge wiedergeben; es muss daher auf die oben citirten Abhandlungen verwiesen werden. Neuerdings trat

---

[1]) Gibbs, Ann. Chem. Pharm. CXX, 99; Dingl. pol. J. CLXVI, 396.
[2]) Cox, Phil. Mag. XXIII, 16; Dingl. pol. J. LXXXIX, 385.

die Aufgabe an diese Chemiker heran, das für die Platin-Iridium-Legirung, aus welcher die Normalmaasse gefertigt werden sollen, erforderliche reine Iridium darzustellen. Es waren im Ganzen 250 Kg der Legirung und folglich 25 Kg reines Iridium erforderlich. Diese Aufgabe wurde in folgender Weise [1]) gelöst: Das beim Auflösen des Platinerzes zurückbleibende Osmium-Iridium wurde mit Zink geschmolzen; es bildete sich unter Entwickelung von Wärme eine Legirung, aus welcher das Zink abdestillirt wurde. Osmium-Iridium blieb als feines Pulver zurück, welches mit salpetersaurem Barium geglüht wurde. Die geschmolzene Masse hinterliess beim Behandeln mit Wasser einen Rückstand von Iridiumoxyd und osmiumsaurem Barium. Dieser Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit behufs Abscheidung und Gewinnung der Osmiumsäure destillirt. Aus der zurückbleibenden Lösung wurde das Iridiumoxyd durch Aetzbaryt niedergeschlagen. Letzteres wurde in Königswasser gelöst und durch Salmiak in Form von Iridiumsalmiak gefällt; der durch Glühen desselben erhaltene Iridiumschwamm enthielt noch etwas Platin, Ruthenium und ein wenig Rhodium und wurde zum Zweck seiner Reinigung mit Salpeter geglüht, wodurch die anderen Metalle oxydirt wurden. Die geglühte Masse wurde mit Wasser behandelt, welches ruthenigsaures Kalium auflöste, und hierauf mit Blei geschmolzen, welches die Metalle absonderte. Beim Erkalten krystallisirte aus dem Bleiregulus das Iridium rein heraus. Es wurde nun von dem anhaftenden Blei durch Salpetersäure und von dem Platin durch Königswasser befreit. Die Verfasser bemerken, dass diese Methode mit grossem Vortheil in der Industrie angewandt werden könnte; die Massen von Osmium-Iridium, welche bisher unbenutzt blieben, würden alsdann eine Verwendung finden und das darin enthaltene Iridium zum Preise des Platins verwerthet werden können. Es sind auf diese Weise 37 Kg reines Iridium für die Meter-Commission dargestellt und 8·2 Kg reines Osmium als Nebenproduct gewonnen worden, welches in der Sitzung der Pariser Akademie vom 1. Juni 1874 vorgezeigt wurde [2]). In derselben Sitzung [3]) zeigte der General Morin den unter Mitwirkung der Herren Mathey, Tresca und G. Tresca dargestellten 250 Kg schweren Block von Iridium-Platin vor und beschrieb in ausführlicher Weise das bei dem Schmelzen dieser Masse, um sie in allen ihren Theilen homogen zu erhalten, angewandte Verfahren. Das eigentliche Schmelzen dieser grossen Masse zweier der schwer schmelzbarsten Metalle, welches durch

---

[1]) Deville und Debray, Polyt. Centralbl. 1874, 966, aus Le technologiste 1874, 194. [2]) Deville, Compt. rend. LXXVIII, 1509. Derselbe hebt bei dieser Gelegenheit die äusserst giftigen Eigenschaften der Osmiumsäure hervor, welche bei ihm sowohl wie bei seinen Mitarbeitern, den Herren Clément und Debray, verschiedenartige, aber intensive Krankheitserscheinungen verursachte. [3]) Morin, Compt. rend. LXXVIII, 1502; Pol. Centralbl. 1874, 966.

7 Gebläseflammen bewerkstelligt wurde, erforderte kaum $1^1/_2$ Stunden Zeit; es wurden verbraucht 31 cbm Sauerstoff und 24 cbm Leuchtgas. Der glückliche Erfolg dieser Operation ist nach dem Berichterstatter nicht ohne Interesse für die Metallurgie überhaupt; unzweifelhaft dürfte für dieselbe in vielen Fällen die Anwendung ähnlicher Methoden von Vortheil sein.

Anwendungen der Platinmetalle. Ausser zur Darstellung von Legirungen mit Platin sind noch die folgenden Vorschläge, die Platinmetalle technisch zu verwenden, gemacht worden:

Palladium. Legirungen des Palladiums finden nach Cox [1]) Anwendung zur Herstellung von Spitzen der Bleistiftröhren, Lancetten, als Ersatzmittel des Goldes in der Zahntechnik und besonders zur Herstellung der graduirten Scalen an astronomischen Instrumenten. Das Palladium ist für den letzteren Zweck durch seine Unveränderlichkeit und dem Silber ähnliche Farbe geeignet. In England werden vielfach versilberte Metallwaren mit einem dünnen Ueberzug von Palladium versehen, welches der Schönheit der Farbe keinen Eintrag thut und durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht anläuft [2]). Durch Niederschlagen von Palladium auf Glas hat man in ähnlicher Weise, wie durch Platin, Palladiumspiegel hergestellt [3]). Böttger [4]) empfiehlt eine möglichst säurefreie Lösung von Palladiumchlorür als ausgezeichnetes Reagens auf Leuchtgas, Kohlenoxyd, Grubengas und Aethylen. Halbfeuchte Streifen von Leinen oder Baumwolle, welche mit einer mässig concentrirten Lösung von Palladiumchlorür getränkt sind, färben sich in Berührung mit jenen Gasen (auch mit Wasserstoff, jedoch langsamer) intensiv schwarz. Das Palladium hat durch eine von Graham [5]) gemachte Beobachtung in neuerer Zeit das Interesse der Chemiker und Physiker in hohem Grade in Anspruch genommen. Dieser Forscher fand nämlich, dass das Palladium als negative Elektrode einer Batterie von 6 Bunsen'schen Elementen bedeutende Mengen Wasserstoff im ungefähren Verhältniss des 200fachen seines eigenen Volums absorbire. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt der so gebundene Wasserstoff keine Spannung, er entweicht im Vacuum nicht; dagegen wird er beim Erhitzen auf 100° und wenn das Metall als positive Elektrode in eine Zersetzungszelle eingeschaltet wird, vollständig ausgetrieben. Graham ist der Ansicht, dass das mit Wasserstoff beladene

---

1) Cox, Phil. Mag. 1843, 16; Dingl. pol. J. LXXXIX, 385. 2) Muspratt-Kerl, techn. Chem. 1869, IV, 924. 3) Vasserot, Dingl. pol. J. CLIII, 42. 4) Böttger, Dingl. pol. J. CLII, 76, aus Jahresber. des physik. Ver. zu Frankfurt a./M., 1857/58. 5) Graham, London R. Soc. Proc. XVI, 422; XVII, 212; Ann. Chem. Pharm. VI, Suppl. Bd. 284; CL, 353; CLII, 168; Dingl. pol. J. CXCI, 210, 382.

Palladium als eine Legirung von Palladium mit metallischem Wasserstoff — Hydrogenium — zu betrachten sei und suchte aus den physikalischen Eigenschaften der Legirung die physikalischen Constanten des metallischen Wasserstoffs zu ermitteln. Aus der neuen Legirung hatte er Medaillen prägen lassen und an seine Freunde vertheilt. Später haben sich mit dieser merkwürdigen Erscheinung noch unter Anderen Poggendorf[1]), Dewar[2]), Roberts[3]), Lisenko[4]) und Favre[5]) beschäftigt.

Iridium. Das Iridium hat, in Folge eines Vorschlages von Frick[6]), eine vortheilhafte Verwendung in der Porcellanmalerei gefunden. Es giebt eine ausgezeichnet schöne schwarze und graue Farbe, die sich mit vielen anderen Porzellanfarben gleichzeitig verarbeiten lässt, ohne auf dieselben störend einzuwirken. Man wendet es in Form von reinem Sesquioxyd, zur Herstellung grauer Nuancen meist mit Zinkoxyd gemischt, an. Iridiumspitzen sind ferner mit Vortheil als Polende bei galvanischen Batterien benutzt worden.

Osmium. Die Legirung von Osmium und Iridium, welche beim Auflösen des Platinerzes in Königswasser zurückbleibt oder bei der Bearbeitung der goldhaltigen Osmium-Iridium-Erze Californiens erhalten wird, hat, wie schon erwähnt, Anwendung zur Herstellung von Spitzen für Schreibfedern gefunden. Capitän Johnson empfahl diese Legirung als geeignetes Material für die Zapfen und Spitzen, auf denen die Nadeln der Schiffscompasse mittelst ihrer Hütchen aufliegen, da sie hart, unbiegsam, nicht magnetisch und nicht oxydirbar ist. Heräus empfiehlt osmiumsaures Kalium bei Trinkwasseruntersuchungen als Reagens auf stickstoffhaltige Bestandtheile. In der Mikroskopie findet Osmiumsäure vielfach Anwendung zur Schwärzung der Präparate.

Die übrigen Metalle, Rhodium und Ruthenium, haben bisher wegen ihrer Seltenheit und der Schwierigkeit ihrer Darstellung keine praktische Verwerthung gefunden. Auf eine interessante Eigenschaft des metallischen Rhodiums haben Deville und Debray kürzlich in einer vorläufigen Notiz aufmerksam gemacht. Wenn man Rhodium aus seinen Lösungen durch Ameisensäure oder Alkohol ausfällt, so hat das erhaltene feine Pulver die Eigenschaft, unter Wärmeentwickelung die Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure zu zerlegen. Diese Wirkung ist nahezu continuirlich; beginnt sie schwächer zu werden,

---

1) Poggendorff, Berl. Akad. Ber. 1869, 118; Ber. chem. Ges. 1869, 74. 2) Dewar, Phil. Mag. [4] XXXVII, 24. 3) Roberts, Phil. Mag. [4] XXXVIII, 51. 4) Lisenko, Ber. chem. Ges. 1872, 29. 5) Favre, Compt. rend. LXXVIII, 1257. 6) Frick, Pogg. Ann. XXXI, 17.

so genügt es, das Metall zu waschen und an der Luft zu trocknen, damit das Phänomen mit ursprünglicher Intensität wieder eintritt. Bei einer etwas erhöhten Temperatur und Anwesenheit von Kali wird auch Alkohol zersetzt; es entwickelt sich Wasserstoff und in der Flüssigkeit entsteht essigsaures Kalium. Das Rhodium ist mithin ein neues Agens für die Umwandlung von chemischen Verbindungen, welches vielleicht einmal wird verwerthet werden können. Platin und Palladium in ähnlicher Weise dargestellt, üben keine Wirkung auf die Ameisensäure aus; Iridium und Ruthenium wirken dagegen wie Rhodium.

Auf der Wiener Ausstellung waren die Platinfabrikanten Desmoutis, Chapuis und Quennessen in Paris, Johnson, Matthey & Co. in London und Heräus in Hanau vertreten. Die Londoner Firma hatte unter anderen einen Kessel, in dem pro Tag 200 Ctr. Schwefelsäure destillirt werden können, einen Platinblock von 4728 g Gewicht, ferner Palladiumschwamm, Palladium, die Legirung von 1 Thl. Iridium mit 9 Thln. Platin zur Herstellung von Zündlöchern für schweres Geschütz und für die Normalmaasse ausgestellt. Die Arbeiten von Heräus, Geräthschaften, Tiegel, Schalen u. s. w. aus geschmolzenem Platin, zeichneten sich durch Wohlfeilheit und Solidität aus. Die russische Platinindustrie war nicht vertreten.

Auszeichnungen für Edle Metalle auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

Frankreich.

Desmoutis, Quennessen & Co.	*Paris*	[2444] [Gr. XIV Sp.]	Platinkessel.

Grossbritannien.

Johnson, Matthey & Co.	*London*	[28]	Probirapparate für Platin, Gold und Metalle.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

Actiengesellschaft: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt (vorm. Rössler)	*Frankfurt a.M. (Preussen)*	[67]	Gold- und Silberpräparate.
Heraeus, H. C.	*Hanau (Hessen-Nassau, Preussen)*	[53]	Einführung der Platinindustrie in Deutschland, Darstellung von Präparaten der Platinmetalle.
Krause, H. H.	*Freiberg*	[86]	Silbersalze.

Die Auszeichnungen für Platinerze auf der Wiener Weltausstellung, sowie für das Ausbringen der Metalle aus denselben, sind unter Gruppe I, „Bergbau und Hüttenwesen“ vermerkt. Vergl. auch die Auszeichnungen für „chemische Präparate“.

Seltene Metalle.

Von Dr. Jul. Philipp,

Docenten an der königl. Gewerbeakademie in Berlin.

Die rastlos fortschreitende chemische Industrie hat auch bereits einige Verbindungen derjenigen Metalle in ihr Bereich zu ziehen versucht, welche bisher wegen der Seltenheit ihres Vorkommens nur ein bescheidenes Plätzchen in Mineralsammlungen und wissenschaftlichen Laboratorien gefunden hatten. Viele Vorschläge, welche zur Verwerthung dieser Körper gemacht worden sind — es ist zumal die Farbenindustrie gewesen, welche, unablässig bestrebt, neue Verbindungen ihren Zwecken dienstbar zu machen, ihr Augenmerk auch auf die Verbindungen der seltenen Metalle gerichtet hat —, haben nicht den von den Urhebern erwarteten Erfolg erzielt und zwar hauptsächlich wohl deshalb, weil letztere, bei lebhaftem Interesse für den Gegenstand selbst, die Seltenheit und Kostspieligkeit des von ihnen benutzten Materials oft nicht hinreichend gewürdigt haben. Nichtsdestoweniger verdienen auch diese Vorschläge insofern erwähnt zu werden, als die Vermuthung gerechtfertigt erscheint, dass viele der seltenen Metalle häufiger in der Natur vorkommen, als unserer heutigen Kenntniss entspricht, und dass sich bei grösserem Bedarf auch die Quellen zur Beschaffung des geeigneten Materials und die passenden Methoden für die Fabrikation werden auffinden lassen.

Lithium, ein den Alkalimetallen in seinen Eigenschaften nahestehendes Metall, bildet einen Bestandtheil mehrerer Silicate, des Lepidoliths [1]) aus Mähren, Lithionglimmers von Zinnwald, des Petalits

---

[1]) In der Schering'schen Fabrik wird der Lepidolith mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die erkaltete Masse mit Wasser erschöpft und die Lösung sodann mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt.

und Spodumens, sowie vieler Mineralwasser; es wurde 1817 von Arfedson entdeckt. Eine beschränkte Verwendung haben Lithiumverbindungen in der Feuerwerkerei (wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme roth zu färben), ferner in der Pharmacie und zur Darstellung künstlicher Mineralwasser gefunden.

Cer. Dieses Metall findet sich (stets gleichzeitig mit zwei anderen Metallen, Lanthan und Didym) als Silicat, in mehreren äusserst seltenen schwedischen Mineralien, besonders dem Cerit, welches auch heute noch, obwohl es stets seltener wird, zur Darstellung der Cerpräparate dient. In letzterem Mineral wurde es 1803 von Hisinger und Berzelius und gleichzeitig von Klaproth endeckt. Seine chemischen Beziehungen sind ausser von den Entdeckern, von Mosander, Marignac, Beringer, Hermann, Rammelsberg, Holtzmann, Bunsen, Lange u. A. ermittelt worden. Der erste, welcher auf eine praktische Verwendbarkeit des Cers aufmerksam machte, war Sonnenschein [1]). Er fand nämlich, dass das Ceroxydoxydul ein vorzügliches Reagens auf Strychnin sei und deshalb in der forensischen Praxis eine wichtige Anwendung finden könne. Wird Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und alsdann zu diesem Gemenge etwas Ceroxydoxydul gerührt, so entsteht eine schön blaue Färbung, welche allmälig in Kirschroth übergeht. Die Reaction ist charakteristisch für das Strychnin, indem keine andere Pflanzenbase eine ähnliche Reaction giebt, und so empfindlich, dass sich noch 0·000001 g Strychnin deutlich nachweisen lässt. Eine wenn auch gleichfalls nur beschränkte Anwendung hat das Cer neuerdings in der Medicin gefunden, indem es in Form von Oxalat gegen die bei Frauen in gewissen Umständen auftretende Neigung zum Erbrechen verab-

---

Nach dem Filtriren fällt man mit Kaliumcarbonat. Das sandige Pulver, welches so erhalten wird, ist im Handel nicht beliebt; es wird daher in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniumcarbonat gefällt, wodurch man ein sehr schönes, voluminöses Carbonat erhält. Die Lithiumfabrikation ist im Zunehmen begriffen und wird von Hrn. Schering auf 2000 bis 3000 Kg Carbonat geschätzt. Lithiumcarbonat, welches vor etwa 20 Jahren noch 240 Rmk. pr. Pfund kostete, ist jetzt zu 18 bis 20 Rmk. im Handel.

Die grössten Mengen der vorzugsweise in Deutschland dargestellten Präparate gehen nach England und Amerika, wo die Anwendung des Lithiumcarbonats bei der Behandlung von Blasensteinen, besonders aber auch von Gicht, als Lösungsmittel für das in den Gelenken abgesetzte harnsaure Calcium — das harnsaure Lithium ist leicht löslich — sich mit jedem Jahre weiter verbreitet.

Auch in der Photographie hat das Lithiumbromid und -jodid, obwohl nur in beschränktem Maasse, Verwendung gefunden.

Privatmittheilung von Hrn. E. Schering an A. W. H.

[1]) Sonnenschein, Chem. Ges. Ber. 1870, 633.

reicht wird [1]. Nach einer Mittheilung von Kirk [2] soll sich das Cer zur Erzeugung eines vorzüglichen Anilinschwarzes eignen. Das durch die Einwirkung von zweifach schwefelsaurem Cer auf chlorsaures Anilin hervorgebrachte Schwarz soll an Intensität und Echtheit bei Weitem das mit Kupfer- oder anderen Metallsalzen erzielte Schwarz übertreffen. Es entwickelt sich sehr schnell und greift die Faser nicht an; in den Oxydationsräumen wird es nur dunkelgrün, wie das Kupfer-Anilin-Schwarz und erlangt seine volle Intensität und Schönheit erst in einem warmen, schwach alkalischen Bade. Der Verfasser fügt hinzu, dass der Verwendung des Cersalzes für diesen Zweck sein hoher Preis im Wege stehe (die Angabe, das Kilogramm koste 4 Thlr. = 12 Rmk., beruht wohl auf einem Irrthum), doch genüge es, den vierten bis fünften Theil der gewöhnlich angewandten Menge des Schwefelkupfers durch doppelt schwefelsaures Cer zu ersetzen, um ein Schwarz zu erzielen, welches das gewöhnliche bedeutend übertreffe.

Zirkon. Das Zirkon ist Bestandtheil des seltenen gleichnamigen Minerals, einer Verbindung von Kieselsäure und Zirkonsäure, in welchem es 1789 von Klaproth aufgefunden wurde. Die Zirkonsäure hat in der neuesten Zeit eine vorübergehende Anwendung zur Anfertigung von Stiften an Stelle der Kalkstifte bei den mit der Hydro-Oxygen-Gasbeleuchtung in Paris angestellten Versuchen gefunden [3]. Tessié du Motay [4] nahm in England ein Patent auf die Darstellung und Anwendung der Zirkonsäure für diesen Zweck. Dieselbe zeichnet sich nach dem Patentinhaber vor allen anderen Stoffen dadurch aus, dass sie unschmelzbar, unveränderlich ist, eine äusserst starke Leuchtkraft besitzt und sich durch Druck, allein sowohl wie unter Zusatz eines passenden Bindemittels, zu einer zusammenhängenden Masse verdichten und auf diese Weise zu Stiften, Scheiben, Cylindern u. s. w. formen lässt. Um die Zirkonsäure als Handelswaare darzustellen, wird Zirkon

---

[1] Das Ceroxalat ist für den oben angeführten Zweck zuerst von dem bekannten Edinburger Gynäkologen Sir James Simpson vorgeschlagen worden. Er empfahl dieses Präparat, sowie auch das Nitrat, in Dosen von 0·05 bis 0·12 g täglich zwei- bis dreimal. Die medicinische Wirksamkeit der Cerpräparate ist später von verschiedener Seite, so von Waldenburg und Simon (Verordnungslehre, 8. Aufl., 1873) angezweifelt worden. In neuerer Zeit aber ist das Oxalat wieder mehrfach in Anwendung gekommen. Namentlich sind von Hrn. Oberstabsarzt Dr. Fräntzel in Berlin überraschende Erfolge erzielt worden. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Fräntzel hat ihn dieses Mittel in 42 Fällen nur zweimal im Stiche gelassen. Bei hartnäckigen Fällen steigerte er die Anwendung bis zu Dosen von 0·2 bis 0·3 g. A. W. H.

[2] Kirk, Dingl. pol. J. CCXII, 349. [3] Vergl. die Schrift: Der Sauerstoff, Vorkommen, Darstellung u. Benutzung desselben zu Beleuchtungszwecken, von Dr. Jos. Philipps. Berlin 1871. [4] Tessié du Motay, Dingl. pol. J. CXCI, 252, aus: Chem. News XVIII, 276.

in Pulverform mit gepulverter Steinkohle im Chlorstrom geglüht. Es bildet sich Zirkon- und Siliciumchlorid, welches letztere durch schwache Hitze verflüchtigt wird. Aus dem Chlorid lässt sich auf gewöhnliche Weise die Zirkonsäure abscheiden. Dieselbe wird geglüht, mit borsäurehaltigem Wasser angefeuchtet und bei Hellrothgluth in eisernen Formen gebrannt. Nach einer späteren Mittheilung[1]) waren jedoch die in den Handel gebrachten Zirkonsäurecylinder sehr klein, etwa von der Grösse einer Erbse und konnten daher nicht denselben Lichteffect hervorbringen, wie die bedeutend grösseren Kalkcylinder. Aber auch bei der Vergleichung von Zirkonsäure- und Kalkcylindern von derselben Grösse fiel der Versuch zu Gunsten des Kalks aus, indem die Zirkonsäure ein weniger weisses und helles Licht ausstrahlte. Der angebliche Vortheil der Zirkonsäurestifte, beständiger als die Kalkstifte zu sein und von der Flamme nicht zerstört zu werden, entschädigt durchaus nicht für ihren höheren Preis. Bei späteren Versuchen[2]) mit der Hydro-Oxygen-Gasbeleuchtung wurde daher auch von der Verwendung der Zirkonstifte Abstand genommen.

Titan. Das Titan ist nicht eigentlich zu den selteneren Metallen zu rechnen; es findet sich im Titaneisen und als Titansäure in drei durch ihre Krystallform von einander verschiedenen Mineralien, Rutil, Brookit und Anatas. Im Titaneisen wurde es 1790 von Gregor, im Rutil 1795 von Klaproth entdeckt. Es ist bisher, trotz vielfacher Versuche, nicht geglückt, diesen Körper in einer seinem Vorkommen entsprechenden Weise zur Verwendung zu bringen. Mushet[3]) glaubte, dass die Eigenschaften des Stahls durch einen Titanzusatz verbessert werden können; diese Ansicht erwies sich jedoch als irrthümlich, als man fand, dass der angebliche „Titanstahl" keine Spur Titan enthielt. Einen ebenso wenig günstigen Erfolg scheinen die Versuche gehabt zu haben, eine titanhaltige Bronze herzustellen. Nach einer Mittheilung von Welly[4]) soll man durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Titaneisen und ein wenig Schwefel (wobei sich das Eisen als Schwefeleisen abscheidet) eine Legirung von Kupfer und Titan erhalten, welche sich durch eine schön goldgelbe Farbe, Festigkeit und Dehnbarkeit auszeichnet. In der Porzellanfabrikation wird das Titan in beschränkter Weise zur Darstellung von gelben Scharffeuerfarben benutzt. Elsner[5]) hat zum Ersatz der grünen giftigen Arsenikfarben ein „Titangrün" vorgeschlagen; er vermischt zur Darstellung desselben die salzsaure Lösung

---

1) Pol. Centralbl. 1869, 1461; Dingl. pol. J. CXCIV, 519; aus Mech. Magaz. 1869, 458. 2) Dingl. pol. J. CXCVII, 291. 3) Mushet, Dingl. pol. J. CLV, 317; CLXIV, 74; CLXVI, 156; vergl. auch S. 783 u. 820 dieses Berichtes. 4) Welly, Illustrirte Gewerbezeitung 1867, 7. 5) Elsner, Verh. des Vereins zur Bef. d. Gewerbefleisses i. Pr. 1846; Dingl. pol. J. CV, 130; Elsner's, chem. technische Mittheil. 1859/1860, 46.

der Titansäure mit Blutlaugensalz und erhitzt zum Sieden. Der schön dunkelgrüne Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und vorsichtig getrocknet, weil er sich über 100° zersetzt; die Farbe soll übrigens dem Schweinfurter Grün an Schönheit nachstehen. Andere Titanfarben sind durch Versmann auf der Londoner Ausstellung 1862 zur Kenntniss gelangt [1]). Durch Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas über in einem Porzellanrohre erhitzte Titansäure stellte derselbe eine beständige, violette pulverförmige Substanz von der Formel TiN her; andere Stickstoffverbindungen des Titans, welche das Ansehen purpurfarbener Blättchen besitzen, werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Titanchlorid erhalten; glüht man diese Blättchen in einem Strom von Wasserstoffgas, so verwandeln sie sich in ein brillantes Gelb.

Die bedeutende Verwandtschaft des Titans zum Stickstoff versucht Tessié du Motay zur Ueberführung des Stickstoffs der Luft in Ammoniak zu benutzen. Nach der Beschreibung des in England genommenen Patentes [2]) werden die Stickstoffverbindungen des Titans in einem Strom Wasserstoff erhitzt, während die zurückbleibenden niedrigeren Stickstoffverbindungen des Titans beim Erhitzen in Stickstoff denselben wieder aufnehmen. Durch abwechselndes Ueberleiten von Wasserstoff und Stickstoff soll man auf diese Weise die Bildung eines continuirlichen Ammoniakstromes erzielen.

Molybdän. Die Molybdänsäure wurde im Jahre 1778 von Scheele entdeckt. Man findet das Molybdän besonders in zwei Mineralien als Molybdänglanz (Schwefelmolybdän) und als Gelbbleierz (molybdänsaures Bleioxyd). Dass das Molybdän noch eine grössere Verbreitung in der Natur besitzt, darauf deutet der Umstand hin, dass es sich auch in vielen Hüttenproducten, besonders in den Ofensauen findet. Eine grosse Zahl von Chemikern hat sich mit der Untersuchung der chemischen Verbindungen dieses interessanten, in vielfacher Beziehung dem Wolfram ähnlichen Metalls beschäftigt. Durch Behandlung der Molybdänsäure mit Reductionsmitteln (Zink und Salzsäure, Zinnchlorür u. a.) erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit, aus der durch Alkalien blaues molybdänsaures Molybdänoxyd niedergeschlagen wird. Diese blaue Flüssigkeit ist vielfach in der Färberei benutzt worden. Der erste Vorschlag hierzu findet sich in einem Werke von Bancroft [3]) über Färberei. Später hat dann Keller [4]) die Reduction der Molybdänsäure mittelst Zinnchlorür vorgeschlagen und v. Kurrer [5]) umfangreiche Versuche über

[1]) A. W. Hofmann, Reports by the Juries; Polytechnisches Centralblatt 1862, 892 aus: Répert. de chim. appliquée 1862, 82. [2]) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872. 742. [3]) Edw. Bancroft, Neues englisches Färbebuch; Nürnberg 1818, I, 481. [4]) Keller, Dingl. pol. J. CXXI, 465. [5]) v. Kurrer, Dingl. pol. J. CXXIX, 139.

die Verwendbarkeit der blauen Molybdänflüssigkeit in der Färberei angestellt. Er kam zu dem Schlusse, dass diese Methode zum Blaufärben von Seide sehr gut sich eigene; die blaue Färbung zeichne sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit gegen Licht und Luft aus. Dagegen sei die Methode für Baumwolle weniger gut, für Leinewand gar nicht anwendbar. Auch im Seiden- und Baumwollen-Zeugdruck gestatten die Molybdänverbindungen nur eine beschränkte Verwendung. Böttger [1]) empfahl zum Blaufärben von Seide die Auflösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden der letzteren zu erhitzen, dann Alkohol vorsichtig hinzuzufügen und die Seide in die entstandene tief gefärbte blaue Flüssigkeit zu tauchen. Wagner [2]) bemerkt, dass nach seinen Erfahrungen die zum Färben geeignete blaue Molybdänflüssigkeit in vorzüglicher Beschaffenheit sich dadurch herstellen lasse, dass man 20 Thle. molybdänsaures Natrium und 20 Thle. unterschwefligsaures Natrium in 250 Thln. Wasser löst, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und zu der wasserhellen Flüssigkeit nach und nach 6 bis 8 Thle. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration setzt, worauf die Flüssigkeit sofort prachtvoll blau wird. Neuerdings hat Springmühl [3]) eine Reihe von Färbeversuchen in dieser Richtung angestellt, aber ohne günstigen Erfolg; er hält die Anwendung des Molybdänblaues höchstens zur Darstellung einiger Mischfarben (z. B. Grün mit Pikrinsäure) für vortheilhaft.

Vanadin. Das Vanadium, ein dem Chrom nahe verwandtes Metall, wurde 1830 von Sefström in gewissen schwedischen Eisensorten entdeckt, nachdem bereits Del Rio 1801 dasselbe in einem mexicanischen Bleierz aufgefunden, später aber seine Endeckung widerrufen hatte. Das Vanadin findet sich als vanadinsaures Blei, ist aber, wie es scheint, in geringer Menge Bestandtheil einer grossen Zahl von Mineralien. So ist es in den Uranerzen von Joachimsthal, von Deville [4]) im Eisenerz von Baux, von Sefström, später von Riley [5]) in gewissen Sorten von Roheisen, von Rammelsberg [6]) sogar in der Sodalauge gefunden worden. Ausserdem enthalten viele Eisenschlacken, Kupferschlacken und Eisenerze Vanadin [7]). Deville [8]) spricht in Folge dessen die Ansicht aus, das Vanadin sei keineswegs so selten, als man früher zu vermuthen sich für berechtigt hielt und könne deshalb möglicher Weise in der Industrie Verwendung finden; Vanadin liefert nämlich wie Chrom eine Reihe sehr schöner Farben mit vielen Abstufungen, welche sich vorzugsweise

[1]) Böttger, Polytechnisches Notizblatt 1871, 156; Dingl. pol. J. CCI, 82. [2]) Wagner, Wagn. Jahresber. 1871, 759; Dingl. pol. J. CCV, 386. [3]) Springmühl, Grothe's Musterzeitung 1871, 315, 329; Dingl. pol. J. CCII, 192. [4]) Deville, Compt. rend. XLIX, 210; Dingl. pol. J. CLXIII, 396. [5]) Riley, Chem. Soc. J. [2] II, 21; Chemisches Centralbl. 1864, 688. [6]) Rammelsberg, Berl. Acad. Ber. 1864, 680. [7]) Vergl. Wagn. Jahresber. 1859, 134. [8]) Deville, Compt rend. XLIX, 212.

für die Porzellanmalerei eignen würden. Patera[1]) hat ein Verfahren zur Gewinnung relativ grösserer Mengen Vanadins als Nebenproduct bei der Verarbeitung joachimsthalscher Uranerze angegeben. Eine praktische Verwendung des Vanadins ist schon von Berzelius vorgeschlagen worden. Derselbe[2]) empfiehlt die schwarze Flüssigkeit, welche man durch Vermischung der Lösungen von vanadinsaurem Ammoniak mit Galläpfelaufguss erhält, als vorzüglichste Schreibtinte. Die mit derselben hervorgebrachten Schriftzüge sind vollkommen schwarz, werden von Säuren nur blau gefärbt, nicht ausgelöscht und von verdünnten Alkalien nicht angegriffen; die Vanadintinte ist eine Auflösung und enthält keinen Niederschlag suspendirt, und die Menge des vanadinsauren Ammoniaks, welche zur Erzeugung der Tinte nothwendig ist, ist so gering, dass sie, sobald man dem Vanadin häufiger begegnen wird, kaum in Betracht kommen kann. In neuerer Zeit ist die Vanadintinte von Wagner[3]) und Böttger[4]) wieder in Erinnerung gebracht worden; der Letztere bemerkt, dass man durch Zusammenreiben von 1 Thl. Pyrogallussäure, 3 Thln. fein gepulverten und gesiebten arabischen Gummis und 3 Thln. neutralen vanadinsauren Ammoniaks unter Zusatz der entsprechenden Menge kalten Regenwassers in einem Porzellanmörser eine schwarze, aus der Feder fliessende Tinte erhält, welche nichts zu wünschen übrig lässt.

Thallium. Im Jahre 1861 entdeckte Crookes im Schlamme aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz auf spectralanalytischem Wege das Thallium, während bald darauf Lamy seine metallische Natur auf chemischem Wege feststellte. Seitdem ist das Thallium im Schlamm vieler Schwefelsäurefabriken und als ein häufiger Bestandtheil von kupferhaltigen Kiesen, ferner im Nauheimer Badesalz, im mährischen Lepidolith, im Lithionglimmer von Zinnwald, im käuflichen Wismuth und Tellur aufgefunden worden, so dass es demnach ziemlich verbreitet in der Natur zu sein scheint. Trotzdem das Thallium eines der jüngst entdeckten Metalle ist, so gehört es doch bereits, Dank den Untersuchungen von Crookes, Lamy, Böttger, Willm, Werther, Strecker, Carstanjen, Rammelsberg u. A., zu den am besten bekannten; es interessirt den Chemiker in hohem Grade durch die eigenthümliche Stellung, welche es unter den Elementen einnimmt. Während das Thallium einerseits durch seine leichte Oxydirbarkeit, durch die Löslichkeit und ätzenden Eigenschaften seines Oxyds, die Isomorphie vieler seiner Salze mit den entsprechenden Kaliumsalzen nahe Beziehungen zu den Alkalimetallen

---

[1]) Patera, Dingl. pol. J. CXLI, 375; vergl. auch S. 841 dieses Berichtes. [2]) Berzelius, Lehrbuch 1845, III, 329. [3]) Wagner, Wagn. Jahresber. 1860, 291. [4]) Böttger, Polytech. Notizbl. 1873, 287.

zeigt, ist es jedoch in vielen seiner Verbindungen, namentlich denjenigen, die keinen Sauerstoff enthalten, in auffallender Weise dem Blei ähnlich; ein höheres Oxyd zeigt ausserdem grosse Analogien mit der Gruppe der Sesquioxyde, dem Eisenoxyd u. s. w. Die so vollständige und genaue Erforschung der Verbindungen des Thalliums wurde durch den Umstand erleichtert, dass dieses Metall, wie kein anderes unter den selteneren Metallen, gut charakterisirte und leicht im Zustande der Reinheit zu erhaltende Verbindungen liefert. Bei dem grossen Interesse, welches der Chemiker dem Thallium und seinen Verbindungen entgegen brachte, konnte es nicht fehlen, dass man auch bald an die Einführung dieses Metalls, zumal immer neue Fundgruben desselben entdeckt wurden, in die Technik dachte. Schönbein [1]) wandte zunächst mit Thalliumoxydul getränktes Papier als charakteristisches und empfindliches Reagens auf Ozon an. Dann versuchte Lamy [2]), veranlasst durch die eigenthümliche Stellung, welche das Thallium zwischen dem Blei und den Alkalimetallen einnimmt, Glas mit Hilfe von Thalliumoxydul darzustellen. Nach verschiedenen Versuchen erhielt er durch Zusammenschmelzen von Sand, Mennige und kohlensaurem Thallium ein völlig homogenes, etwas gelb gefärbtes Glas, welches ein grösseres Brechungsvermögen als alle bisher bekannten Glasarten besitzt. Der Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass das Thallium im Glase besser das Alkali als das Blei ersetzen kann und die Eigenschaften des Thalliumglases sich unzweifelhaft bei der Herstellung optischer Gläser und künstlicher Edelsteine werden verwerthen lassen. Schrötter [3]) machte später darauf aufmerksam, dass nach neueren Beobachtungen von Lamy die gelbe Färbung des mit kohlensaurem Thalliumoxydul dargestellten Glases durch einen Gehalt des letzteren an Thalliumoxyd veranlasst wurde, und dass man bei Anwendung von Thalliumsulfat farblose Gläser erhält. Da das Thallium eine intensive und völlig monochromatische Flammenfärbung giebt, so glaubte Crookes, dass es bei einer geringen Preisermässigung sich vortheilhaft zu Schiffssignalen verwenden lasse, welche nicht, wie die gewöhnlichen Barytlichter, beim Durchdringen einer nebligen Atmosphäre eine Farbenveränderung erleiden würden. Ein prachtvolles Grünfeuer kann nach Crookes [4]) aus 8 Thln. chlorsaurem Thallium, 2 Thln. Calomel und 1 Thl. Harz bereitet werden. Ein ähnlicher Vorschlag ist von Joy [5]) gemacht worden. Mellor [6]) hat gefunden, dass das Thallium sich mit dem Magnesium

---

[1]) Schönbein, J. pr. Chem. XCV, 311, aus: Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel IV, 17. [2]) Lamy, Bull. soc. chim. [2] V, 164; Chem. Centr. 1866, 779; Dingl. pol. J. CLXXXI, 76; CLXXXVI, 228; vergl. auch S. 716 dieses Berichtes. [3]) Schrötter, J. pr. Chem. CI, 319. [4]) Crookes, Wagn. Jahresber. 1863, 319; 1864, 7, aus: Chem. News 1863, 55. [5]) Joy, Illustrirte deutsche Gewerbezeitung 1865, 222. [6]) Mellor, Chem. News XV, 245; J. pr. Chem. CIII, 508; vergl. auch S. 551 dieses Berichtes.

in jedem beliebigen Verhältnisse legiren lasse, und dass die resultirenden Legirungen wie Magnesium zu Draht und Band verarbeitet werden können. Die Legirung mit 5 p. C. Thallium ist geschmeidiger als Thallium und haltbar, während die thalliumreicheren Legirungen sich leichter oxydiren. Alle diese Legirungen verbrennen langsamer und weniger lebhaft, als reines Magnesium; die Flamme ist kleiner und wider Erwarten, selbst bei einer Legirung mit 50 p. C. Thallium, fast weiss.

Auf eine andere Eigenschaft von Thalliumverbindungen hat Böttger[1]) aufmerksam gemacht. Wenn man braunes Thalliumoxyd, welches auf einfache Weise durch Digestion von frischgefälltem Thalliumchlorür mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium erhalten wird, mit Schwefel ziemlich stark zusammenreibt, so findet eine Explosion unter Entzündung des Schwefels statt. Nimmt man aber statt des Schwefels circa den achten Theil des Gewichts von Trioxyd an Schwefelantimon, so entzündet sich die Masse bei schwacher Reibung ruhig, ohne jegliche Explosion. Es dürfte diese Beobachtung, wenn das Thallium billiger geworden ist, gewiss vortheilhafte Verwendung in der Zündwaarenfabrikation finden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch der Versuch gemacht worden ist, Thalliumverbindungen in die Farbenindustrie einzuführen. Auf der Londoner Ausstellung 1871 haben Windsor und Newton[2]) Thalliumchromate, grüne Thalliumfarben (ebenfalls Chromverbindungen) und eine dunkelbraune Schwefelverbindung des Thalliums zur Verwendung in der Malerei ausgestellt.

---

[1]) Böttger, Polyt. Notizblatt 1867, 273. [2]) Windsor und Newton, Deutsche Industriezeitung 1871, 418, aus: Monit. scientif. 1871, 723.

Neue Quellen von Rohmaterialien für die chemische Industrie.

Von J. Roth,
Professor der Geologie an der Universität Berlin.

Der Versuch, kurz anzugeben, wie weit seit 1862 der chemischen Industrie durch neue Aufschlüsse und Funde Rohstoffe geliefert worden sind, bedarf bei seiner Schwierigkeit kaum einer Entschuldigung der Mängel. In dem von Daubrée bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung 1867 verfassten Bericht: *Rapports du Jury international. Substances minérales* (im Folgenden als Rapport citirt) lag ein ausgezeichnetes Vorbild vor, dessen Benutzung in ausgedehntem Maasse stattfand. Allein bei der wesentlich verschiedenen Tendenz war eine andere Weise der Darstellung geboten, die sich hier auf die knappsten Angaben beschränkt. Für die auf das Deutsche Reich bezüglichen Daten war das hervorragende Werk: Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im Deutschen Reiche, von Dr. H. von Dechen, Berlin 1873, von wesentlichem Belang. Ausserdem wurden R. Wagner's technologische Berichte und nach Kräften die einschlägigen Bücher und Journale benutzt. Nach Möglichkeit sind statistische Notizen eingeflochten; für die Angaben sind die Quellen sorgfältig angeführt.

So allgemein bedeutende Thatsachen, wie Daubrée sie seinem Bericht voranstellen konnte, die Auffindung des Goldes in Californien (1848) und in Australien (1851), hat, abgesehen von der so rasch erhöhten Production der Edelmetalle in den westlichen Theilen der Vereinigten Staaten, der gesteigerten Production der Eisenerze, der Brennstoffe und des Petroleums, dieser Bericht nicht aufzuführen. Für das Deutsche Reich ist die erhöhte Ausbeutung der Stassfurter Salzlager und der dortigen Kalisalze, die Erbohrung und theilweise Ausbeutung von mächtigen Steinsalzlagern bei Sperenberg, Segeberg, Wapno, Inowraclaw und Erfurt als reicher Gewinn zu bezeichnen, dessen Wirkungen zum Theil noch der Zukunft angehören.

Steinsalz und Kalisalze (Bromgewinnung).

Stassfurt, Leopoldshall und Umgegend. Das Salzlager [1]) in Stassfurt und Leopoldshall ist dem Buntsandstein, seinem Deckgebirge, sowohl nach Streichen als nach Fallen stets conform gelagert. Unter dem Gyps- und Anhydritlager folgt der für das ganze Lager charakteristische schwarzgraue Thon mit Steinsalzeinschlüssen, 27 m mächtig, und in 256 m Tiefe im preussischen (bei 150 m im anhaltischen) Salzschacht beginnt das grosse Salzlager mit abwechselnden Schichten von Stein- und Kalisalz, die mit 44 Grad gegen Südwest einfallen. Das hangendste Glied, die Carnallitregion, d. h. die Kalisalzabtheilung, besteht aus abwechselnden Schichten von Carnallit, Kieserit und Steinsalz und ist 42 Meter mächtig. Die darunter folgende, 56 Meter mächtige Kieseritregion besteht aus Kieserit (wasserhaltigem schwefelsaurem Magnesium), mit Steinsalzbänken abwechselnd; darunter liegt die 63 m mächtige Polyhalitregion, Steinsalz, durch wenig Magnesium- und Kaliumsalze verunreinigt mit Polyhalitschnüren; darunter folgt das reine Steinsalz mit Anhydritschnüren, die Anhydritregion von 215 m Mächtigkeit. An dem Ausgehenden der Carnallitregion tritt an die Stelle der Schichtenfolge von Carnallit, Kieserit und Steinsalz das 1865 in Leopoldshall gefundene, als Kainit bezeichnete Salz, jedoch innig mit Steinsalz gemengt auf. Kainit ist $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6\,aq$; die durchschnittliche Zusammensetzung des Salzgemenges enthält 25 p. C. schwefelsaures Kalium. Im Ansteigen wird das Kainitlager durch zunehmenden Chlornatriumgehalt unbauwürdig. Auf dem Südflügel liegt im Kainit eine anscheinend linsenförmige Einlagerung eines Salzgemenges aus Steinsalz, Sylvin und Kieserit, in Stassfurt als „hartes Salz" bezeichnet, dessen Verwendung trotz vielfacher Versuche bis jetzt nicht vollkommen gelungen ist. Beide Salzgemenge sind höchst wahrscheinlich auf nassem Wege vorgegangene Umbildungen der Salze der Carnallitregion.

Ostnordöstlich von Stassfurt am linken Ufer der Bode hat die Bohrung der Herren Riebeck, Lehmann und G. Bischof die Fortsetzung des Salzlagers nachgewiesen. Bei 241·5 m wurde zuerst gesättigte reine Soole erbohrt, in grösserer Tiefe fand sich ein Kaligehalt.

Bei den Bohrungen des Grubenfeldes Agathe im Norden und Nordwesten des Stassfurter fiskalischen Grubenfeldes, etwa zwischen Stassfurt und Unseburg, ist ein wohl dem Hangenden des Stassfurter

[1]) Prietze, Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate XXI, 119, 1873; vergl. auch S. 351 dieses Berichtes.

Salzlagers angehöriges Salzlager mit einem Gehalt an Kalisalzen erbohrt worden.

Zwei Meilen nordwestlich von Stassfurt, bei Tarthun, wurde von Hrn. Douglas in 231·4 m Tiefe Steinsalz erbohrt. Unmittelbar südlich von Westeregeln, eine Meile nordwestlich von dem erwähnten Bohrloch, liegt der wichtigste Aufschluss des Hrn. Douglas. Unter 125·9 m Gyps, Anhydrit und Salzthon traf man auf Glauberit ($Na_2SO_4 + CaSO_4$), (1·2 m mächtig, darunter 10·2 m Salzthon; 4·3 m Stein- und Kalisalz; 21·4 m Salzthon; 5·0 m Stein- und Kalisalze; 14·5 m Salzthon; 37·5 m Stein- und Kalisalze; Tiefe im Ganzen 220 m. Im Salzthon liegen also vier verschiedene Salzflötze übereinander. Das zweite und dritte Salzflötz ist bei bedeutendem Kaligehalt ganz frei von Chlormagnesium, an die Stelle des Carnallites ist Sylvin und Kainit getreten; das tiefste Lager enthält Carnallit. Man hat Schächte zur Gewinnung der Kalisalze abgeteuft.

In Stassfurt wurden 1871 3 203 000 Centner Kalisalze und Kieserit, und 966 000 Centner Steinsalz gefördert. Die Zunahme der Förderung an Kalisalzen gegen 1870 beträgt 278 000 Centner. (Vergl. Seite 354 dieses Berichts.)

Seit 1865 gewinnt man Brom in reichlicher Menge (250 bis 300 Centner jährlich) aus den Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation in Stassfurt (vergl. S. 127 dieses Berichtes). Jod fehlt gänzlich. Sparsam kommt Stassfurtit [borsaures Magnesium und Eisen (Oxydul) mit Chlormagnesium] vor (vergl. auch S. 335 und 354 dieses Berichtes).

Erfurt. Auf dem Johannisfelde[1]) bei Ilversgehofen im Kreise Erfurt durchsank man in dem 335 m tiefen Salzschacht im mittleren Muschelkalk fünf Steinsalzlager mit Zwischenmitteln von Anhydrit, zusammen 31·41 m mächtig; darunter liegt Anhydrit. Das Lager lieferte 1871 455 990 Centner Steinsalz.

Es mögen noch die Funde von Steinsalz und Kalisalzen erwähnt werden, die, wenn auch noch nicht ausgebeutet, für die Zukunft von Bedeutung erscheinen[2]).

Deutsches Reich. Im Zechsteingyps hat man in 68 Meter Tiefe Steinsalz angetroffen und mit 6·3 m noch nicht durchsunken durch den Bergbau auf Kupferschiefer bei Hettstädt. In demselben Horizonte wie die Stassfurter Salzlager liegen wohl die Salzlager, die man auf der Saline Schönebeck[3]) an der Elbe am nordöstlichen Rande der

[1]) von Dechen, Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im Deutschen Reiche. Berlin 1873, 694, und Schmid, Ztg. geol. Ges. XVI, 149, 1864. [2]) Nach von Dechen, loc. cit. 689 u. flgde. [3]) Vergl. von Albert, Die Steinsalzablagerung bei Schönebeck und Elmen. Ztschr. geol. Ges. XIX, 373, 1867. Das mindestens 63 m mächtige, aber von starken Thonmitteln unterbrochene Salzlager von Elmen gehört dem Buntsandstein an.

Magdeburger Mulde in einer Reihe von Bohrlöchern in der Tiefe von 307 bis 442 m auffand. Im Bohrloch 9 war das in 343·7 m Tiefe erreichte Steinsalz 36·1 m mächtig; darunter traf man ein Lager von Kalium- und Magnesiumsalzen von 25·1 m Mächtigkeit, welches einem mindestens 106 m mächtigen zweiten Steinsalzlager aufliegt. Dahin gehört wohl auch das Vorkommen des Steinsalzes und der Kaliumsalze bei Tiede, Braunschweig. Man erreichte in 60 m Tiefe ein 24 m mächtiges Lager von Kalium- und Magnesiumsalzen, darunter verschiedene Lagen von Steinsalz, Anhydrit und Magnesiumsalzen, und bei 98·6 m ein noch nicht durchbohrtes Steinsalzlager.

Unter dem Sperenberger Gyps, 38 Km südlich von Berlin, hat man das Steinsalz in 88·8 m Tiefe erreicht und bis zu der bedeutenden Tiefe von 1271·8 m nur Steinsalz gefunden, so dass sich eine Mächtigkeit des Steinsalzes von 3769 rhein. Fuss herausstellt [1]). Zwei andere Bohrlöcher in der Nähe erreichten das Steinsalz in 110·6 und 115·8 m Tiefe.

Auch bei Segeberg, Holstein, erreichte man in 97·3 m Tiefe das Steinsalz, das mit 21·7 m nicht durchsunken war. Das bei Inowraclaw, Regierungsbezirk Bromberg, in 130·24 m Tiefe erreichte und nicht durchbohrte Steinsalzlager fand man 183·61 m mächtig. Andere Bohrlöcher in der Nähe trafen das Salzlager in 133 bis 134 m Tiefe. Bei Wapno, Kreis Schubin, erreichte man in drei Bohrlöchern von 135 bis 260 m Tiefe das Steinsalz, welches in einem Bohrloch mit 50 m noch nicht durchbohrt wurde.

Ein Bohrloch in der Nähe der beiden bei Hannover gelegenen Salinen Egestorffshalle und Neuhall hat neuerdings Kaliumsalze getroffen. Fester Gyps fand sich in 123 m, Steinsalz in 147·5 m Tiefe. Ueber die Verbreitung der Kaliumsalze ist um so weniger bisher zu urtheilen, als in einem zweiten wenig entfernten Bohrloch das Steinsalz unmittelbar unter dem Gyps erreicht wurde [2]).

Kaliumsalze im Steinsalz.

Galizien, Kaluscz. Innerhalb der Salzlagerstätte von Kaluscz, südsüdöstlich von Lemberg, welche dem Miocän (Mitteltertiär) angehört und aus Haselgebirge (Salzthon) besteht, treten ausser kleinen linsenförmigen Massen zwei grosse, 7 Klafter mächtige Linsen von Sylvin (KCl) auf, welche durch eine 6 Fuss mächtige Kainitlage getrennt werden. Im Nordwesttheil der Aufschlüsse verdrängt der Kainit den Sylvin. Der Kainit tritt hier in zwei Horizonten auf, von denen einer 70,

[1]) Roth nach Dunker in Pogg. Ann. CIIIL, 168, 1873. [2]) v. Dechen, l. c. 806.

der andere 80 Fuss mächtig ist, und zwar als compacte Masse ohne Zwischenmittel von Steinsalz oder Thon. Dieses Kainitlager ist im Mittel ein Gemenge aus 61·77 p.C. Kainit, 10·80 p.C. Sylvin, 20·67 p.C. Steinsalz, der Rest besteht aus Thon mit Chlorcalcium und Spuren einer Eisenverbindung. Der Gehalt an Chlorkalium beträgt darnach im Mittel 29·46 p.C.

Die bis 1871 gemachten Aufschlüsse stellen für Sylvin 7 bis 8 Millionen Centner mit etwa 25 bis 30 p.C. Rohsalz und für Kainit 15 Millionen Centner in Aussicht.

Nach Tschermak ist der Kainit ($K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6 aq$) aus Carnallit ($KCl + MgCl_2 + 6 aq$) und Kieserit (wasserhaltigem schwefelsauren Magnesium) entstanden; der Sylvin aus Carnallit.

In Steinsalzdrusen kommt in Kaluscz noch Syngenit ($CaSO_4 + K_2SO_4 + aq$) mit 28·70 p.C. Kali) vor [1]).

Persien. Nach Göbel findet sich auch im Steinsalzbergwerk von Maman, Persien, Carnallit in rothen harten Knollen [2]).

Pendschab. Im Steinsalz der Mayo-mines in der Salzkette (Salt range) im Norden des Pendschab kommt in dem silurischen Steinsalz ein weisses oder röthliches Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit vor [3]).

Steinsalz.

Baden. Am 31. Januar 1866 erbohrte man bei Wyhlen [4]), Badisches Oberland, hart am Rhein in dem mittleren Muschelkalk ein im Ganzen, die Zwischenlagen mitgerechnet, 24 m mächtiges Steinsalzlager. In 402 bis 412 Fuss 4 Zoll Badisch traf man das erste Steinsalz, darunter Wechsel von Steinsalz und Gypsmergel, im Tiefsten des Bohrloches aber 482 bis 486 Fuss Gyps. Auf Schweizer Gebiet, bei Schweizerhall, hat man schon früher dieses Salzlager erbohrt und beutet es aus.

Frankreich. In Dax, Landes, hat Maxwell-Lyte [5]) ein Steinsalzlager aufgefunden, das man durch Auflösung ausbeutet. Das erste, 3 m mächtige Salzlager findet sich in 32 m Tiefe, darunter folgen 3 m mächtige Salzthone, darunter liegt ein zweites Salzlager, in welches man nur

---

[1]) Verh. geol. Reichsanst. 1868, 26 und 226, 1871, 65. Jahrb. Reichsanst. XX, 141, 1870. Vergl. S. 378 dieses Berichts. [2]) Will's Jahresber. Chem. f. 1865, 912. [3]) J. Miner. 1873, 642. [4]) Sandberger, J. Miner. 1867, 81, und Platz, ib. 1873, 767. [5]) Delesse et de Lapparent, Revue de géologie V, 60. Etwas abweichende Angaben in Bull. géol. [2], 23, 823, 1866.

0·3 m weit eingedrungen ist. Das Salz enthält 97·68 p. C. Cl Na, 0·40 p. C. schwefelsaures Calcium, 0·46 p. C. Chlorcalcium, Spuren von Chlormagnesium, Chlorkalium, Jod und Brom, 1·46 p. C. Unlösliches.

Canada. In West-Ontario hat man in 800 bis 1000 Fuss unter der Oberfläche in Obersilur (Onondagaformation) mächtige Salzlager gefunden; bisweilen zwei, 27 und 15 Fuss mächtige Salzlager, durch 30 Fuss Dolomit getrennt. In einem Bohrloch in Seaforth war das in 1035 Fuss Tiefe angebohrte Salzlager 100 Fuss mächtig; es wurde nicht durchsunken[1]). In Sabosa am Huronsee hatte man nach Durchbohrung von 320 m der Onondagaformation schon ein 13 m mächtiges Salzlager gefunden[2]).

Schwefelsaures Natrium.

Spanien. Sehr bedeutende Lager von Glaubersalz[3]) hat man in Spanien, z. B. im Ebrothale bei Alcanadra und Andosilla, in Ausbeutung genommen.

Strontium.

Schlesien. Bei Krziskowitz, östlich von Ratibor, fand Krocker[4]) im Tertiär ein Lager von weissem erdigem Cölestin, das unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint. Es enthält etwa 79 p. C. $SrSO_4$ und wird ähnlich dem Gyps als Düngmittel verwendet. Aus dem nahen Pschow ist Cölestin und Schwerspath lange bekannt.

Südamerika. Seit einiger Zeit kommen Massen von Strontiumcarbonat von der Westküste Südamerikas (Chile, Peru) nach Europa[5]).

Aluminium.

Smirgel und Korund.

Amerika, U. S. In Chester, Hampden-County, Massachusetts, fand Chr. Jackson[6]) ein Lager von Smirgel in den krystallinischen Schiefern auf. Er ist im Mittel 1·3 m, bisweilen mehr als 3 m mächtig. Das Vorkommen ist dem von Naxos ganz ähnlich und die begleitenden Mineralien sind dieselben; vorzugsweise kommt titanhaltiges Magneteisen und Korund vor. Die Ausbeute deckt nach Daubrée den Bedarf der

---

[1]) Gibson, Sill. Amer. J. [3] V, 362, 1873. [2]) Delesse et de Lapparent, Revue de géologie V, 61; nach Hunt, Esquisse géologique de Canada. Paris 1867. [3]) Wagner, Chem. Technologie 1869, 229. [4]) Krocker, aus Chem. News XV, 218, 1867, in Will's Jahresber. Chem. f. 1867, 1003. [5]) Wagner, Chem. Technologie 1869, 445. [6]) Jackson, C. R. 60, 421, 1864. Daubrée, Rapport 239. Smith, Sill. Amer. J. XXXXII, 83, 1866.

Vereinigten Staaten; seit 1873 hat die Ausfuhr bedeutend zugenommen (Emeryscheiben der Tanitecompagnie).

Australien, Victoria. In Victoria kommt im Goldsand Sapphir, Rubin, sogenannter orientalischer Smaragd (grüner Sapphir) und Sternsapphir (mit sechsstrahligem Lichtschein) vor.

Queensland. Auch in Queensland giebt es nach Bleasdale[1]) Rubin. Er fand einen Rubin von der Grösse einer Bohne und mit prächtiger Färbung.

Für Victoria werden Dandenong Creek, Daylesford, Vaughan, Mount Eliza bei Port-Phillip, Beechworth u. s. w. genannt. Eine opake, rothe oder grüne, bis zu pfundschweren Massen vorkommende Corundvarietät bezeichnet man als Barklyite nach dem Gouverneur H. Barkly.

Bauxit.

Frankreich etc., Krain. Der von Berthier zuerst in einem Bohnerz vom Senegal, dann von ihm bei Baux, Bouches-du-Rhône, nachgewiesene Bauxit, unreines Thonerde-Hydrat mit mehr oder weniger Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure, wurde später in zahlreichen einzelnen Ablagerungen von Baux bis nach Antibes hin, auf einer Strecke von mehr als 150 Km nachgewiesen. Coquand[2]) unterscheidet dort eine eisenreichere und eine thonerdereichere Varietät; die erstere enthält 60 p. C. Eisenoxyd neben 18 p. C. Thonerde und Titansäure, die zweite 58 bis 30 p. C. Thonerde neben 4 bis 34 p. C. Eisenoxyd. Nach Coquand sind diese Bauxite in der Zeit zwischen der oberen Kreide und dem unteren Tertiär von Mineralquellen abgesetzt. Daubrée[3]) weist nach, dass auch in den Departements de l'Hérault und de l'Ariège in der Juraformation an vielen Punkten (nicht weit von Frontignan bei Balaruc; bei Villeveyrat; bei Foix; zwischen der Ariège und dem Salat u. s. w.) Bauxit vorkommt. Er ist dort jünger als die Kreide, welche ihn überlagert.

Auch in Aegina, in Calabrien (33 p. C. Thonerde), in Irland[4]), Krain, Niederösterreich hat man Bauxit gefunden. In Krain[5]) bei Feistritz an der Wocheiner Save bildet dichter, gelblichgrauer mergelähnlicher Bauxit (44 bis 57 u. 72 p. C. Thonerde, 30 bis 2 p. C. Eisenoxyd) ein

---

[1]) Bleasdale, Notes sur les gemmes et les pierres précieuses trouvées dans Victoria. Traduit par Lissignol. Melbourne 1867; u. Selwyn et Ulrich, Notes sur la géogr. etc. de Victoria. Melbourne 1866, 99. [2]) Coquand, Bull. géol. [2] XXVIII, 98, 1871. [3]) Daubrée, Bull. géol. [2] XXVI, 915, 1869, und Rapport etc. 225. Ueber Bauxit bei Mende, Lozère, vergl. Bull. géol. [2] XXVII, 516. [4]) Hier scheint der Bauxit mit Basalten in Verbindung zu stehen. [5]) Jahrb. geol. Reichsanst. 16. Verh. 11, 1866.

weit fortstreichendes, mächtiges Lager an der Grenze von Trias und Jura. Von diesem als Wocheinit unterschiedenen Vorkommen wurden 1872 30 000 Centner ausgebeutet. Der Bauxit von Pitten bei Wiener Neustadt enthält 44 bis 53 p.C. Thonerde [1]).

Ueber Verarbeitung des Bauxites vergl. H. St.-Claire Deville in Compt. Rend. LX, 1330, 1865 und diesen Bericht S. 620 u. ff.

Chrom.

Neucaledonien. Garnier hat in Neucaledonien in den Serpentinen und anderen Magnesiagesteinen reiche Mengen von Chromeisen gefunden. Der Hauptfundort ist am Mont-d'Or, am Rivière de la Cascade. Das Erz enthält 40 bis 65 p.C. Chromoxyd [2]).

Eisen und Eisenerze.

Preussen. Preussen förderte an Eisenerzen 1871: 58½ Mill. Ctr., darunter 24 Mill. Ctr. Brauneisen, 11 Mill. Ctr. Rotheisen, 12 Mill. Ctr. Spatheisen. Die Zunahme der Förderung gegen 1870 beträgt nahe an 5 Mill. Ctr.

Deutsches Reich. Das Deutsche Reich incl. Luxemburg lieferte 1872: 117½ Mill. Ctr. Eisenerze.

Eisenproduction. Die Eisenproduction wird für Grossbritannien 1867 auf 105 Mill. Ctr., für Frankreich 1867 auf 25½ Mill. Ctr., für Oesterreich 1867 auf 7 Mill. Ctr., für Belgien 1867 auf 9 Mill. Ctr. angegeben; für den Zollverein 1870 auf 27⅘ Mill. Ctr., 1867 auf 14½ Mill. Ctr.; die Totalproduction an Roheisen für die Vereinigten Staaten Nordamerikas 1869 auf 39 Mill. Ctr. Die Gesammtproduction der Erde schätzt Hewitt auf 200 Millionen Tons.

Mangan.

Braunstein.

Spanien. In Spanien, Provinz Huelva [3]), hat man im Thonschiefer Lagerstätten von Braunstein aufgeschlossen. Das Auftreten derselben ist sehr unregelmässig; oft sind die Lager bei geringer Längenausdehnung von bedeutender Mächtigkeit, von 2 bis 8 Lachter.

Auch am Capo de Gata, Provinz Almeria, wird aus einem Conglomerat, dessen Bindemittel Braunstein bildet, derselbe gewonnen.

Die Production in Spanien erreichte 1865 die bedeutende Höhe von 24 430 Tons nach Daubrée.

---

[1]) Dingler, Pol. J. CLXXXIV, 329, 1867. [2]) Daubrée, Rapport 187. [3]) Bellinger, Jahrb. Miner. 1865, 483.

Neuschottland. Der Braunstein in Neuschottland kommt im Gebiet der unteren Steinkohlenformation in dolomitischem Kalkstein in oft bedeutenden Nieren und Nestern vor. Die Ausbeute von Teny-Cape, Grafschaft Hants, betrug 1865 etwa 1000 Tons nach Daubrée.

Cuba. In Cuba, namentlich in der Gegend der Kupferminen El Cobre, sollen Manganerze reichlich vorhanden sein [1]).

Nickel.

Im Deutschen Reich wurden nach von Dechen 1870 10 798 Ctr. Nickel dargestellt, im Werth von 672 242 Thlr. Die Erze stammten nicht sämmtlich aus dem Deutschen Reich, das der Hauptproducent des Metalls ist.

Ural. Im Gebiete der Hütte von Rewdansk im Ural, in welchem bisher keine Lagerstätte von Nickelerzen bekannt war, hat man ein bedeutendes Lager von Rewdanskit entdeckt. Das erdige Mineral $R_3 Si_2 O_7 + 2$ aq enthält nach Hermann 18·33 p. C. Nickeloxyd.

Amerika. Als die bedeutendste Nickelgrube in Nordamerika wird die Grube la Motte in Missouri genannt. Der dortige Kobaltnickelkies (Siegenit) enthält nach Genth 30 p. C. Nickel. Die Camden Nickelwerke (New-Jersey) bringen aus nickelhaltigem Magnet- und Eisenkies und etwas Nickelkies, hauptsächlich aus der Gap Mine, Lancaster Co., Pennsylvanien, mehr als 150 000 Pfd. reines Nickel aus [2]).

In der Küstenzone der Wüste Atacama hat man Nickelerze aufgefunden.

Kobalt.

Kaukasus. Ein bis 2 Fuss mächtiges Lager von Kobaltglanz findet sich bei Daschkessan, südlich des Kaukasus, zwischen Elisabethpol und dem Gokschaisee in einem Seitenthal des Sham Chor, eines Nebenflusses des Kur. Das Erz kommt in krystallinischen Schiefern vor [3]) und wurde bisher in Deutschland verarbeitet.

Kupfer.

Deutsches Reich. Im Jahr 1870 wurden nach von Dechen 95 938 Ctr. Garkupfer im Deutschen Reich gewonnen.

---

[1]) Daubrée, Rapport 186. [2]) Wharton, in Dana Mineralogy 1868, 59.
[3]) G. Rose, Ztschr. geol. Ges. XX, 233, 1868.

England. Die Production des Kupfers ist in England bedeutend dadurch gestiegen, dass die Rückstände von spanischen Pyriten (namentlich aus der Provinz Huelva und der Sierra von Tharsis) auf Kupfer verarbeitet werden. In den Fabrikdistricten am Tyne betrug diese Kupferproduction 1869 etwa 82 000 Ctr. Nach E. Kopp[1]) werden jährlich nach England 265 000 Tons kupferhaltige Pyrite aus Spanien, Portugal und Norwegen eingeführt und von den 16 000 jährlich in England producirten Tons Kupfer sollen 7600 Tons aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden.

Wagner schlägt 1868 die Production des Kupfers in Europa und Amerika auf 1 800 000 Ctr. an, von denen ein grosser Theil aus uralischen, australischen und chilenischen Erzen gewonnen wird. Die nordamerikanischen Kupfererze stammen aus dem bekannten Vorkommen am Lake Superior, ferner aus Californien, Arizona, Nevada, Colorado und Sonora. Die Gruben in Californien liegen vorzugsweise in oder um Copperopolis, Calaveras County; in Plumas, del Norte und Los Angelos County.

Die australischen Erze gehören namentlich Südaustralien an, aber auch Victoria und Neusüdwales liefern nicht unbedeutende Mengen Erz.

Zink.

Deutsches Reich. Nach von Dechen wurden im Deutschen Reich 1870 1 279 508 Ctr. Zink gewonnen.

Italien. Im Gebiet von Oneta, Gorno und Premola, Provinz Bergamo, Lombardei, hat man in Kalken des Trias 0·72 bis 2·00 m mächtige Galmeilager aufgefunden. Der Galmei von Oneta ist sehr rein und weiss. Die Erze werden nach England exportirt[2]). Die Galmeilagerstätten Sardiniens, welche sich in mehr oder minder dolomitischem Kalke des Silur finden, werden erst seit 1867 ausgebeutet. Mit dem Galmei kömmt Weissbleierz und Bleiglanz oft zusammen vor. Das Gebiet von Iglesias ist das Centrum der Erzgewinnung. Sie betrug 1868 bis 1869 782 279 Ctr[3]).

Nordafrika. Zwei Galmeizüge, von Interesse wegen ihrer Einlagerung in den tieferen Schichten der Tertiärformation, finden sich nach M. Braun[4]) in der Provinz Constantine. Die eine erzführende Zone Aïn Safra (gelbe Quelle) findet sich in südlicher Richtung von Dje-

---

[1]) E. Kopp, Naumann's Jahresber. Chem. f. 1871, 986, aus Monit. scientif. [2]) Bollettino del R. Comitato geologico d'Italia I, 266, 1870. [3]) Q. Sella, Sulle condizioni dell' industria mineraria nell' isola di Sardegna, 1871, in Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen XX. [4]) M. Braun, Ztschr. d. deutschen geol. Ges. XXIV, 35, 1872.

bei Nador und erstreckt sich in nordöstlicher Richtung auf eine Länge von 4 Km. Sie ist an eine Conglomeratbank gebunden, in welcher der Galmei theils in reichen Aussonderungen, theils als Bindemittel einer Kalkbreccie auftritt. Die 12 bis 15 Meter mächtigen Erzmassen bestehen aus einem innigen Gemenge von eisen- und manganhaltigem Zinkspath mit Thon, Mimetesit und Weissbleierz; stellenweise concentriren sich die Bleierze. Die zweite Galmeizone tritt weiter westlich jenseits des Berges Ras el Boula in Begleitung einer Nummuliten-Kalkbank auf. Abgesehen von dem chemisch gebundenen Eisen ist die ganze Masse mit Nadorit — antimonigsaures Blei und Chlorblei $PbO\,SbO_3$, $PbCl_2$ — durchwachsen.

Auch in der Kreide des Hochplateaus von Temlouka, südöstlich von Constantine, tritt Galmei auf.

Blei.

Deutsches Reich. Die Production von Kaufblei betrug 1870 nach von Dechen $1^1/_{11}$ Mill. Ctr.; dazu kommen noch 87 000 Ctr. Glätte.

Die Ausbeute an Bleiglanz in Frankreich betrug 1864 95 286 Tons, in England 1866 91 047 Tons, in Belgien 1864 16 780 Tons, in Spanien 1863 309 940 Tons nach Daubrée. Nach Sella wurden 1868 bis 1869 in Sardinien 294 120 Ctr. Bleierze gewonnen.

Silber.

Deutsches Reich. Nach von Dechen producirten die Hüttenwerke 1870 im Deutschen Reich 185 847 Pfd. Silber im Werth von $5^1/_2$ Mill. Thalern.

Amerika. Im April 1870 hat man in Caracoles, Bolivia, neue Silberminen entdeckt.

Nach Raymond (Silver and gold. Newyork 1873) producirten 1871 Nevada für 22 Mill., Idaho für 1 Mill., Californien für 16 Mill. Doll. Silber. Auch in Colorado, Utah, Arizona, Montana hat man Silbererze gefunden. Diese Zone erstreckt sich von Sonora und Chihuahua, Mexico, durch den ganzen Osten der Vereinigten Staaten. Der grösste Silberreichthum und einzig in seiner Art gehört dem Comstock-Gangzug, Washoe, Nevada, an; der Gangzug tritt in ähnlichen jüngeren Eruptivgesteinen auf wie in Schemnitz, Felsöbanya, Mexico, etc. und lieferte 1865 nach von Richthofen für $11^1/_4$ Mill. Doll. Silber und $4^3/_4$ Mill. Doll. Gold. Quarz mit etwas Kalk ist fast das einzige Ganggestein; die Erze bestehen vorzugsweise aus Schwefelsilber (Argentit) und Sprödglaserz (Stephanit) und silberreichem Bleiglanz. Die Production von Silber betrug in den Staaten westlich des Missouri 1873 $44^1/_2$ Millionen Dollar.

Quecksilber.

Borneo. In Sarawak[1]), Borneo, ist neuerdings ein Lager von Quecksilber entdeckt worden. Das Erz, fast reines Schwefelquecksilber, liefert 70 bis 78 p.C. Metall.

Neusüdwales. W. B. Clarke berichtet, dass man am Cudgegongfluss, wahrscheinlich im Silur, reiches Quecksilbererz aufgefunden habe[2]).

Gold.

Nach von Dechen wurden 1870 im Deutschen Reich 411 Pfund Gold im Werthe von etwa 182 000 Thlr. gewonnen.

Schottland. Um und bei Kildonnan, Sutherland, hat man neuerdings Gold entdeckt und gewonnen. Es kommt in einem die Schichtenköpfe granitführender krystallinischer Schiefer bedeckenden, Gerölle enthaltenden, eisenschüssigen Kieslager vor. Das grösste bisher gefundene Goldgeschiebe wog 2 Unzen[3]).

Wales. Im nördlichen Theil von Wales in Merionetshire besteht jetzt ein hauptsächlich auf einem $3^1/_2$ bis 4 Fuss mächtigen Quarzgang betriebener Goldbergbau. Man gewann 1866 aus 2927 Tonnen Erz 23 Kg Gold[4]).

Nordamerika. In den Staaten westlich des Missouri wurde 1873 nach einer Zeitungsnotiz für $27^3/_4$ Mill. Dollar Gold gewonnen. Im Vergleich mit 1872 hat in diesen Gebieten die Ausbeute an Edelmetallen um 10 Mill. Dollar Werth zugenommen; diese Zunahme fällt fast ganz auf Nevada.

Californien. In Californien[5]), El Dorado County, zwischen den südlichen und mittleren Forks des American River, hat man neue Goldablagerungen gefunden, die Seam-Diggins. Sie bestehen aus weichem Schiefer mit unzähligen kleinen Quarzadern.

Neuschottland. In Neuschottland führt längs der ganzen Atlantischen Küste das Untersilur Gold und zwar in einer bis 80 Kilometer breiten Zone. Eine zweite Gold führende Zone bilden die im Obersilur, Devon und in den diese durchbrechenden Eruptivgesteinen auftretenden Quarzgänge. Ein dem unteren Kohlengebirge zugehöriges quarziges

---

[1]) Wagn. Jahresber., 159; aus Chem. News 1869, 227. [2]) Petermann's Geogr. Mitth. 1869, 383. [3]) Murchison u. Joass, Quart. J. geol. Soc. XXV, 314 bis 326, 1869. [4]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. XXIV, 92, und Daubrée, Rapport 172. [5]) Raymond, Silver and gold. Newyork 1873, 25.

Conglomerat, welches discordant dem Silur auflagert, enthält ebenfalls Goldblättchen. Es entstand aus Zerstörung des Silurs und dessen Quarzgängen. Das meiste Gold wird aus den Quarzgängen gewonnen [1]). Die Ausbeute betrug 1869 17 868 Unzen (Jahrb. Miner. 1871, 82).

Canada, Vermont, New-Hampshire. In Niedercanada findet sich Gold in Quarzgängen und in Alluvionen, so im Chaudièrethal [2]). Aehnlich ist das Vorkommen an einigen Orten in Vermont und New-Hampshire.

Venezuela. Das Caratalgoldfeld, 160 Miles ostsüdöstlich von Ciudad-Bolivar oder Angostura, hat aus goldhaltigen Quarzgängen und Alluvium 1867 30 142 Unzen Gold geliefert [3]).

Franz. Guyana. Seit 1863 verwäscht man die goldhaltigen Alluvionen im französischen Guyana und gewann 1866 288 Kg Gold [4]).

Cuba. In Cuba, in der Grube Guaracabulla, wird goldhaltiger Serpentin gewonnen. Das Gestein führt Kies und Mispickel, und enthält das Gold sehr fein eingesprengt [5]).

Montevideo. Nach Schickedanz [6]) hat man in Montevideo an 50 Punkten Gold, begleitet von Kupferkies, Bleiglanz, Turmalin etc., gefunden.

Neuseeland. In Neuseeland, Südinsel, fand man am Pelorus und seinen Zuflüssen, Grenze der Provinzen Nelson und Marlborough, ein neues Goldfeld auf [7]). Ueber den Reichthum der am Waiho, Nordinsel, befindlichen Goldquarzgänge berichtet v. Hochstetter [8]), über die Goldfelder im Nordwesten der Provinz Canterbury, Südinsel, Haast [9]). Das Gold findet sich dort in pliocänen Geröllbänken.

Australien, Victoria. Der goldführende Quarz bildet in Victoria Gänge im Silur in der Nähe der Granite, ferner findet sich nach Selwyn und Ulrich Gold im oberen Tertiär und endlich im Alluvium, aus den Quarzen herrührend. Die Ausbeute betrug 1869 1 340 838 Unzen.

Queensland. In Queensland sind ebenfalls ausgedehnte Goldfelder vorhanden. Das bedeutendste ist das von Gympie; 1869 gaben 12 000 Tons Quarz 76 370 Unzen Gold [10]).

Das zuletzt entdeckte Goldfeld liegt am Endeavourfluss. Im Jahre 1870 betrug der Werth des ausgeführten Goldes 490 000 L. Das

---

[1]) Daubrée, Rapport 176. [2]) Von Baddeley 1835 gefunden (Geol. of Canada 1863, 518. [3]) Le Neve Foster, Quart. J. geol. Soc. 1869, XXV, 343. [4]) Daubrée, Rapport 182. [5]) Ibid. 181. [6]) Schickedanz, Kopp u. Will's Jahresber. Chem. f. 1862, 707. [7]) Petermann's Geograph. Mitth. 1864, 353. [8]) v. Hochstetter, ibid. 1870, 110. 1867, 136. [9]) Ibid. [10]) Quart. J. geol. Soc. XXVIII, 298, 1872.

Gold kommt ausser in Quarzgängen in den krystallinischen Schiefern und in Dioriten vor.

Neusüdwales. Das Gold tritt in Neusüdwales [1]) in Quarzgängen auf, welche im Granit und im Schiefer vorkommen; das meiste Gold wird durch Waschen der Alluvionen gewonnen. Die Ausbeute [2]) betrug 1872 392 186 Unzen (Werth 1 1/2 Million L). Die Hauptmasse (80 p. C. des Ganzen) liefern die westlichen Goldfelder, namentlich Mudgee und Gulgong, Tambaroora, Grenfell und Currajong, welche 2/3 des Ganzen geben; von den südlichen Goldfeldern (18 p. C. des Ganzen) gaben Araluen 20 000, Adelong 17 000 Unzen; von den nördlichen Goldfeldern (reichlich 2 p. C. des Ganzen) liefern Nundle und Armidale die reichste Ausbeute. Miller fand in dem Gold aus Neusüdwales durchschnittlich 5 p. C. Silber (Maximum 33 p. C, Minimum 1·5 p. C.), welche Menge jährlich 24 000 bis 36 000 Unzen Silber entspricht [3]). Im Allgemeinen wird der Silbergehalt um so grösser, je weiter der Fundort nach Norden liegt.

Südafrika. Im Lande der Maschona und in den zum Theil von der Transvaalschen Republik beanspruchten Reiche Mosilikatse's (zwischen Limpopo und Zambese, etwa 18 bis 20° südl. Br.) entdeckte Musch zahlreiche Goldfelder, Gold führende Quarz. Sie dehnen sich 72 deutsche Meilen weit aus; die südlichsten am Tatinfluss geben die reichste Ausbeute [4]).

E. Button [5]) entdeckte im August 1871 in den Murchison-Bergen, Transvaalsche Republik, etwa 24° südl. Br., Goldquarz und Alluvialgold.

Wismuth.

C. Francke [6]) fand in Bolivia, Provinz Chichas, in der Berggruppe, welche zu dem 19 000 Fuss hohen Chovolque gehört, antimonhaltiges Schwefelwismuth. Der wenig mächtige Gang liefert im Erz 18 bis 20 p. C., im reinen Erz 40 p. C. Wismuth. Von Oruro ist Wismuthspath in grösserer Menge nach Freiberg geliefert worden.

Aus Mexico, aus der Nähe von Guanajuato, wird centnerweise ziemlich reiner Wismuthspath geliefert. Darunter vorkommende, häufige, bisher nicht bekannte Pseudomorphosen nach Scheelspath oder Wulfenit lieferten nach Frenzel [7]) 90 p. C. Wismuthoxyd. Mit ihnen zusammen kommen Blättchen von reinem Zinn vor.

---

[1]) Daubrée, Rapport 180. [2]) Greffrath, Ztschr. d. Ges. f. Erdk. zu Berlin XIII, 381, 1873. [3]) Naumann's Jahresber. Chem. f. 1870, 1072 aus Chemical News. [4]) Petermann's Geogr. Mitth. 1868, 93, 1870, 16, mit Karte. [5]) E. Button, ibid. 1872, 82; vergl. Cohen, Jahresber. Miner. 1873, 511, 718. [6]) Francke, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1867, 336. [7]) Frenzel, Jahrb. Miner. 1873, 801, 946. Ibid. 1874, 686.

Rammelsberg [1]) analysirte ein aus $Ag_2 Bi_2 Fe_2 S$ bestehendes Tellurwismuthsilber, ein 48·5 p. C. Wismuth enthaltendes Mineral aus Mexico, aus der Sierra de Tapalpa, Staat Jalisco, zwischen Guadalaxara und Colima. Ein Cosalit genanntes Mineral, nach Genth mit 39 bis 42 p. C. Bi, kommt in einer Silbermine bei Cosala, Provinz Sinaloa, in Mexico vor.

Nach Meader [2]) entdeckte man in Utah, Beaver county, den Ausstrich eines 3000 Fuss langen Quarzganges zwischen Granit und Kalkstein, worin Wismuthglanz und Wismuthocker in beachtenswerther Menge vorkommt.

Antimon.

Victoria. Grauspiessglanz ($Sb_2 S_3$) ist in Victoria [3]), Australien, ein verbreitetes Erz. Es findet sich häufig als Begleiter des Goldes in den silurischen Quarziten, bildet aber im Obersilur auch selbständige Gänge, so bei Ringwood, nahe bei Melbourne (2 bis 4 Fuss mächtig); ebenso in Costerfield, wo es 68 bis 69 p. C. Antimon enthält. Man gewann 1869 709 Tons Antimonglanz.

Nevada. In Humboldt-County, 12 Miles südlich von Battle-Mountain, kommt sehr reiner Grauspiessglanz, gemengt mit Antimonoxyd, vor. Eine Probe gab 6·63 p. C. Wismuth [4]).

Borneo, Indien. Nach Daubrée kommt seit einigen Jahren Antimon reichlich aus Borneo und Indien.

Zinn.

Im Deutschen Reich wurden 1870 nach von Dechen 2694 Ctr. Zinn gewonnen.

Grossbritannien, der Hauptort der europäischen Zinngewinnung, liefert jährlich etwa 114 000 Centner Zinn.

Asien. Nach Mark Fryar [5]) hat man in Tenasserim, Britisch-Birma, reiche Zinnseifen aufgefunden.

Die Insel Karimon, Strasse von Malacca, etwa 7 Quadratmeilen gross, enthält in dem südlichen ebenen Theil Zinnseifen, welche in Tiefen von 20 bis 40 Fuss liegen und von einer holländischen Gesellschaft ausgebeutet werden [6]).

---

[1]) Rammelsberg, Ztschr. geol. Ges. 1869, 81. [2]) Meader, Jahrb. Miner. 1874, 310. [3]) Jahrb. Miner. 1871, 73, aus Ulrich, Contribut. to the mineralogy of Victoria 1870. [4]) Mining Journal 1872, 275. [5]) Mark Fryar, Athenaeum 1872, 567. [6]) Dach, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1863, 337.

Daubrée hat schon auf die bedeutende Erstreckung der Zinn führenden, aus Granit herstammenden Lagerstätten hingewiesen, die sich durch viele Breitengrade von Hinterindien bis nach Australien verfolgen lassen. Dieser Theil Asiens lieferte nach Daubrée 1866 über 10 000 Tons Zinn.

Australien. Der Zinn führende District von Queensland [1]) bedeckt 550 Quadratmiles, aber nur 225 lassen sich mit Vortheil bearbeiten. Der Hauptdistrict liegt im Bassin des Severn, die Flussbetten und die Spalten des Granites liefern die reichste Ausbeute. Zinnstein führende Granitgänge sind bei Ballandean Head aufgefunden.

In Victoria kommt im Sande der Flüsse Zinnerz in erheblicher Menge vor, namentlich im District von Beechworth. Das Erz stammt aus Ganggraniten im Granit, welche mit Zinnstein führenden Quarzgängen verbunden sind. Im Jahr 1865 betrug die Ausbeute 150, 1869 260 Tons.

Auch in Neusüdwales, Provinz Neuengland [2]), kommt Zinn in reichlicher Menge, ähnlich wie in den böhmisch-sächsischen Stockwerken, vor und wird ausserdem aus den durch Verwitterung entstandenen Sanden ausgewaschen. Der reichste Grubendistrict liegt am Nordwestufer des Macintyreflusses, 12 Miles östlich von Inverell (30° südl. Br.) und gehört der Elsmore Company.

Amerika. Das lange bekannte Zinnerzvorkommen von Durango, Mexico, ist durch Ashburrer [3]) untersucht worden. Die weitläufigen Lagerstätten sind aus verschiedenen Ursachen nicht abbauwürdig: sie liegen in einem baum- und wasserarmen, hügeligen, aus Trachyt bestehenden Hochlande. Das meiste Zinnerz stammt aus secundärer Lagerstätte, es findet sich aber auch auf ursprünglicher Lagerstätte, in Spalten des Trachytes, der in der Nähe des Zinnerzes stark zersetzt ist, und zwar zusammen mit Topas. Die recente Entstehung des Zinnerzes und Topases erscheint sehr beachtenswerth.

Nach Daubrée [4]) wird aus Bolivia eine bedeutende Menge Zinnerz ausgeführt.

Platin und verwandte Metalle.

Lappland. Im Goldsande des Ivaloflusses im nördlichen skandinavischen Lappland fand Nordenskjöld [5]) Platin, das bisher in Skandinavien nicht entdeckt war.

---

[1]) Gregory, Quart. J. geol. Soc. XXIX, 1, 1873. [2]) Ulrich, Jahrb. Miner. 1871, 73; Quart. J. geol. Soc. XXIX, 6, 1873; Daubrée, Rapport 135. [3]) Ashburrer, nach v. Richthofen Ztschrft. geol. Ges. XXI, 737, 1869. [4]) Daubrée, Rapport 136. [5]) Nordenskjöld, Pogg. Ann. CXXXX, 336, 1870.

Oregon und Californien. Wöhler fand Laurit (osmiumhaltiges Ruthensesquisulfür, zuerst in Platinerz von Borneo entdeckt) in Platinerz von Oregon [1]), das am Rogue River, Port Orford und Cape Blanco vorkommt. Auch an der Küste der Counties del Norte und Klamath im nördlichen Californien findet sich Platin, wenn auch nicht reichlich, in dem schwarzen Sande des Strandes, den die dortigen Goldwäschen ausbeuten. Fast überall findet sich Platin (und die damit verbundenen Metalle) sparsam mit dem Golde in den Goldzonen Californiens, am häufigsten im Norden [2]).

Diamant.

Europa. Ob der in Böhmen (nach der Angabe bei der Granatenwäsche zwischen Podsedlditz und Chraschtian, seitwärts der Strasse Bilin-Lobositz) gefundene Diamant wirklich aus diesem Lager stammt, ist von vielen Seiten bezweifelt worden, da „die eigentliche Fundstätte eine Werkstatt ist, in welcher Pyropen geschliffen und auch mit Diamanten gebohrt werden."

Die von Jeremejew für Diamant gehaltenen mikroskopischen Einschlüsse im Xanthophyllit von Slatoust sind nach Knop [3]) nicht vorhanden; die eingeschlossenen, dem Diamant ähnlichen Formen sind Hohlräume.

Amerika. Nach W. Blake [4]) finden sich in Californien, Grafschaft Butte bei Cherokee Flat, 10 Meilen von Oroville, lose, licht strohgelbe Diamanten; nach Davidson [5]) auch in Arizona zusammen mit Granaten und Rubinen; nach Wöhler [6]) auch in Oregon im Platinsande.

Auch in Volcano, Amador County, Californien, und nach Goodyear in den Kiesbetten von El Dorado County kommen Diamanten vor [7]).

Australien. Phipson [8]) fand in einem vorwaltend Iserin, daneben Zirkon, Bergkrystall, Topas und Apatit enthaltenden Sande von Freemantle in Westaustralien, südlich von Perth, kleine flächenreiche Diamanten.

In Victoria bei Beechworth und Woolshed hat man bei Gelegenheit des Goldwaschens bis Ende 1865 56 Diamanten gefunden [9]).

---

[1]) J. Miner. 1869, 863. [2]) Burkart, J. Miner. 1870, 163, nach Blake Report upon the precious metals. Paris universal exposition. Washington 1869, 191. [3]) Knop, J. Miner. 1872, 793. [4]) Blake, ib. 1867, 195. (Ueber andere Fundorte in Californien, s. Dana Mineralogy 1868, 23). [5]) Davidson, ibid. 1871, 756. [6]) Wöhler, nach Chem. News 1869, in Berggeist 1870, 505, u. Sill. Amer. J. [2] III, 441. [7]) Goodyear, Raymond, Silver and Gold. Newyork 1873, 27. [8]) Phipson, aus Compt. rend. LXIV, 87, in Jahrb. Miner. 1867, 608. [9]) Selwyn et Ulrich, Notes sur la géographie etc. de Victoria. Melbourne 1866.

Im Inneren von Neusüdwales, District Mudgee, finden sich nach Bleasdale in 20 m Tiefe unter einer etwa 0·5 m mächtigen goldführenden Conglomeratschicht in sandigen Schichten Diamanten.

Südafrika. Die Diamanten Südafrikas[1]), zum Theil von bedeutender Grösse, bis 150 und 288 Karat schwer[2]) und häufig (Tennant in London sah in einigen Monaten 10000 Stück), kommen im alluvialen Geröll des mittleren und unteren Vaal- und Orangeriverthales und den Zuflüssen derselben, oder in isolirten trockenen Kesseln[3]) (pans) in „Adamanta" vor. Mit den Diamanten finden sich Granat, Spinell, Olivin, Achate, Titaneisen u. s. w.; das Muttergestein kennt man nicht. Die meisten Diamanten fand man im alten Flussbett des Vaal zwischen Lekatlong und Bloemhof; sie liegen nie tiefer als zwei Fuss unter der Oberfläche[4]). Die ersten Diamanten in Südafrika fand man 1866[5]). Auch bei Pretoria und am mittleren Pinaarsfluss, Transvaalsche Republik (nördlich der Quellen des Vaal), sollen nach Mauch[6]) Diamanten gefunden worden sein. Die Verbreitung der Diamanten führenden Districte scheint grösser zu sein, als man bisher annahm.

Nach Mauch[7]) finden sich Diamanten noch unfern des Marico am Witpan, nahe bei Waterberg am Platriver, und am Limpopo, Transvaalsche Republik.

Graphit.

Natal und Neuseeland. Sehr reiner Graphit ist südlich von Springvale, Natal, aufgefunden worden[8]). Ebenso in Pakawan in Neuseeland[9]).

Steinkohle und Braunkohle.

Production in Europa. Grossbritannien, das Land der grössten Steinkohlenproduction, sieht die Production jährlich steigen. Edw. Hull[10]) berechnet sie für 1870 auf 110·4 Millionen Tons; für 1871[11]) wird sie auf 117 $^1/_6$ Millionen Tons, für 1872 auf 123 $^2/_5$ Mill. Tons angegeben.

---

[1]) Jahrb. Min. 1871, 767 (vergl. Verhandl. geol. Reichsanst. 1869, 351). Werth der Ausbeute 1870 etwa 140000 L. [2]) Ibid. 1873, 335. Durchmesser des Steins 1 $^1/_8$ Zoll. [3]) Vergl. Cohen, Jahrb. Min. 1872, 855. [4]) Hübner in Petermann's geogr. Mitthl. 1871, 213 und Tafel 11. Vgl. auch Stow und Shaw in Quart. J. geol. Soc. 28, 3, 1872. [5]) Petermann's geogr. Mitth. 1870, 348. [6]) Mauch, Petermann's geogr. Mitth. 1871, 256. [7]) Ibid. 1872, 82. [8]) Quart. J. geol. Soc. XXVII, 70, 1871. [9]) Delesse et Laugel, Revue de Géologie II, 73. [10]) Hull, The coalfields of Great Britain. London 1873, 416. [11]) Hull, Bericht der englischen Kohlencommission.

Für Frankreich giebt Daubrée für 1867 die Förderung auf $12^1/_3$ Mill. Tons, Hull 1870 für den Zollverein auf 23·3 Mill. Tons an.

Im Preussischen Staate[1]) wurden 1871 $519^1/_3$ Mill. Centner Steinkohle und $137^1/_2$ Mill. Centner Braunkohle gefördert. Die Mehrproduction gegen 1870 beträgt für Steinkohle 53, für Braunkohle 15 Mill. Centner. Für 1872 schlägt von Dechen die Förderung im Deutschen Reiche von Steinkohle auf 674 Mill. Centner an.

Oesterreich lieferte 1870 $67^1/_9$ Millionen Wiener Centner Steinkohle (namentlich aus dem Ostrauer, Pilsener, Kladnoer, Fünfkirchener, Rossitzer Becken), an Braunkohle $61^2/_3$ Mill. Wiener Centner.

Nach dem russischen Bergjournal[2]) betrug 1869 die Förderung in Russland 8 Mill. Centner Steinkohle, $3^3/_4$ Mill. Centner Anthracit, $^1/_4$ Mill. Centner Braunkohle und Brandschiefer. Die Hauptmenge der Steinkohle stammt aus dem Königreich Polen, die gesammte Menge des Anthracites aus dem Donetzbecken. Die geringe Förderung in Russland ist nicht durch Mangel an bauwürdigen Kohlenlagern bedingt.

Belgien lieferte nach Daubrée 1865 $11^4/_5$ Mill. Tons Steinkohle, Italien 1864 429000 Tons Braunkohle, Spanien 1865 360245 Tonnen Steinkohle. Schweden wird nach den neueren Funden seine Production an Liaskohle, welche 1865 nach Daubrée 40000 Tons betrug, bedeutend steigern.

Amerika. Die Grösse des Flächenraumes der Nordamerikanischen Kohlenfelder giebt H. Credner zu etwa 5800 deutschen Quadratmeilen an, während Grossbritannien nur 480 Quadratmeilen Kohlenareal besitzt. Pennsylvanien, der Hauptpunkt der Production, lieferte 1870 16 Mill. Tons Anthracit; die Gesammtförderung der Vereinigten Staaten schätzt Daubrée für 1866 auf 26 Millionen Tons, sicher ist sie seitdem gestiegen. Edw. Hull giebt die Production der Steinkohle im Britischen Nordamerika auf $1^1/_2$ Mill. Tons an.

Kohlenlager aus jüngeren Formationen sind vielfach in Californien nachgewiesen; die Ausbeute, von der nach von Richthofen die Gruben Monte del Diablo bei S. Francisco 1863 70500 Tonnen lieferten, ist seitdem bedeutend gestiegen. Im Territorium Washington und auf der Vancouverinsel werden jüngere Kohlen reichlich gewonnen. Für Südamerika schätzt Hull die Ausbeute an Braunkohle in Chile auf 1 Mill. Tons für 1870 und ebenso hoch für 1870 die von Mexiko.

---

[1]) Ztschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate 1872. [2]) Ebendaselbst 130.

In Brasilien kommen in der Provinz St. Catharina Kohlen vor; kürzlich sind in der Provinz Rio grande do Sul und in Uruguay echte Steinkohlen nachgewiesen worden. In ersterer kennt man 3 Flötze von 3, 17 und 25 Fuss Mächtigkeit [1]).

Asien. Die Ausbeute der englisch-indischen Kohlenfelder ist nach Oldham seit 1862 von etwa 337 000 Tons auf 565 000 Tons im Jahre 1868 gestiegen. Etwa 45 p. C. werden für die Eisenbahnen verbraucht. Hull schätzt die Production von Kohle für Japan, China, Borneo, Australien, auf etwa 3 Millionen Tons.

Ueber die Kohlenablagerungen in China berichten Pumpelly und von Richthofen [2]). Letzterer hat namentlich in den Provinzen Shan-Si, Ho-Nan, Hu-Nan, Kansu, Sz'-tschwan ausgedehnte und mächtige Kohlenlager nachgewiesen. Die südliche Hälfte von Schan-Si (etwa 1500 deutsche Quadratmeilen) ist ein fast continuirliches Kohlenfeld und mit der Kohle finden sich massenhaft vorzügliche Eisenerze.

Das Vorkommen von Kohle in den Philippinen, z. B. auf Cebu, ist wenig bedeutend; die japanischen Kohlen werden kaum ausgebeutet.

In Tsianschian bei Turfan hat man Steinkohle aufgefunden [3]).

Afrika. In der Capcolonie bei Tulbagh und in Natal hat man gute Kohle entdeckt [4]).

An der Nordwestseite von Madagascar hat Guillemin Kohle aufgefunden [5]).

Australien. In Neusüdwales kennt man 11 verschiedene Kohlenflötze, zum Theil von mehr als 9 m Mächtigkeit. Besonders gute Kohle liefern die Lager nördlich von Sidney am Hunterfluss. Von 1867 bis 1871 [6]) wurden durchschnittlich 882 722 Tons ausgebracht; seit 1861 hat sich die Production um mehr als das Dreifache gesteigert.

Auch in Victoria, Tasmanien, Neuseeland wird Kohle gewonnen.

Asphalt.

Hannover. Im Forstort Wintjenberg bei Holzen, nordwestlich von Eimbeck, Hannover, ist im unteren Portland (oberster weisser Jura) ein Vorkommen von bauwürdigem Asphalt [7]) aufgefunden. Nur die oberen, etwa 15 Fuss mächtigen Bänke des braunschwarzen Kalkes

---

[1]) Hartt, Geology of Brazil, 1870. [2]) Pumpelly u. von Richthofen, Petermann's geogr. Mitth. 1871, 370, 425. [3]) Ibid. 1875, 37. [4]) Quart. J. geol. Soc. XXVII, 70, 1871. [5]) Guillemin, Daubrée, Rapport 55. [6]) Greffrath, Ztg. f. Erdkunde VIII, 382, 1873, und Daubrée, Rapport 58. [7]) A. von Strombeck, Ztschr. geol. Ges. 23, 277, 1871.

werden zur Asphaltbereitung benutzt; der Asphaltgehalt steigt bis zu 18 p. C.

In Deutschland wird ausserdem nur noch in Limmer unweit Hannover aus einem etwas tieferen Niveau des weissen Jura Asphalt gewonnen.

Silicium.

Gaize.

Ein zunächst über dem Gault, obere Kreideformation, liegendes poröses, weiches, graublaues oder hellbraunes Gestein, die Gaize oder todter Stein, der namentlich im Ardennendepartement mächtig entwickelt ist, enthält nach den Analysen von H. St.-Claire Deville und Desnoyers[1]) 30 bis 45 p. C. lösliche Kieselsäure. Nach den Versuchen von A. Scheurer-Kestner[2]) lässt sich daraus ein Alkalisilicat mit höchstens 69 p. C. Kieselsäure darstellen, während das Wasserglas des Handels 76 p. C. davon enthält.

Phosphor.

Apatit, Phosphorit (Staffelit).

Deutschland. Seit 1864 ist im Regierungsbezirk Wiesbaden[3]) ein bedeutendes Vorkommen von Phosphorit aufgefunden, das, im Bereiche des devonischen Stringocephalenkalkes und des Schalsteins vorkommend, seine Entstehung der Auslaugung des (Diabases) Schalsteins und des Kalkes verdankt.

Nach dem ersten Fundpunkt Staffel unweit Limburg an der Lahn hat man die reinsten Formen der etwas Wasser enthaltenden, aus phosphorsaurem und kohlensaurem Calcium mit Chlorcalcium bestehenden Verbindung, welche noch Spuren von Fluor, Jod und Brom enthält, Staffelit genannt. Die unreineren Ausbildungen, welche noch schwefelsaure und kieselsaure Verbindungen, Thonerde, Eisenoxyd, einige Procente Fluor enthalten, liefern im Mittel etwa 30 p. C. Phosphorsäure, entsprechend etwa 66 p. C. dreibasischem Calciumphosphat; der Gehalt an Phosphorsäure sinkt in den gewonnenen Massen bis auf 25 p. C. herab. Im Jahre 1871 sind 677 393 Centner Phosphorit dort gefördert worden.

---

[1]) H. St.-Claire Deville, Compt. rend. LXX, 581, 1870. Ueber die Lagerung und Verbreitung vergl. A. de Lapparent, Bull. géol. [2] XXV, 868, 1868. [2]) A. Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXXII, 767, 1871. [3]) von Dechen, Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im Deutschen Reiche. Berlin 1873, 733. Von der reichen Literatur ist zu nennen: Stein, Ueber das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in der Lahn- und Dillgegend. Beilage zu Bd. XVI der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate 1868.

Ein ähnliches, ebenfalls mit Mangan- und Eisenerzen verbundenes Vorkommen von Phosphorit an der Grenze des Kohlenkalkes wies de Thier in Baelen, Arrond. Verviers, Belgien, nach. Daubrée, Rapport 211.

Das Vorkommen eines armen Kohleneisensteins mit ungewöhnlich hohem Phosphoritgehalt in den Steinkohlenablagerungen der Kreise Hagen und Dortmund (so bei Herzkamp, Hiddingshausen und Kirchhörde) hat bei der Schwierigkeit, aus dem Gestein ein als Düngmittel brauchbares Product darzustellen, die darauf gegründete Industrie bisher zu keiner bedeutenden Entwickelung gelangen lassen. Der Gehalt an Phosphorsäure steigt in dem Mineral von 12 bis 30 p. C.

Knollen und Nieren von Phosphorit sind in den sedimentären Formationen an vielen Orten in grösserer und geringerer Menge vorhanden. Von deutschen Fundorten sind etwa zu nennen: Unteroligocän am Gehlberg, südwestlich von Helmstedt. Wird ausgebeutet [1]).

Obere Kreide: Gross Bülten und Adenstedt, Landdrostei Hildesheim (26 bis 31 p. C. Phosphorsäure, Wicke 1866). Kreide bei Kostitz, Böhmen. Koprolithen, 18 p. C. Phosphorsäure (R. Hoffmann 1864). Kreide im österreichischen Dniestergebiet, 23·82 p. C. Phosphorsäure (Schwackhöfer 1871).

Jura. Franken und Schwaben u. s. w. Zone der Ornatenthone, brauner Jura, und Zone des Ammonites margaritatus, mittlerer Lias (Gümbel 1864, 36 bis 40 p. C. Phosphorsäure).

Rothliegendes. Koprolithen, Böhmen 16 p. C. Phosphorsäure (R. Hoffmann 1864).

In England, Belgien, Frankreich, Schweiz, Russland, Portugal, Canada, Südcarolina, sind Phosphoritknollen an vielen Punkten aufgefunden und analysirt worden. Der Phosphorsäuregehalt wechselt sehr stark.

Spanien. Ramon de Luna [2]) fand in Estremadura, Spanien, zwei neue Lagen von Phosphorit auf: eins bei Caceres, über 4 Quadratkilometer verbreitet, mit 72 bis 50 p. C. dreibasisch phosphorsaurem Calcium und ein zweites in der Kreideformation bei Montanches mit 85 p. C. Calciumphosphat.

Portugal. Nach Daubrée [3]) finden sich (als Fortsetzung des Vorkommens von Logrosan und Truxillo in Spanien) bei Portalegre und Marvao in der Provinz Alemtejo, Portugal, Gänge von Apatit, die im Granit aufsetzen.

Rodondophosphat nennt Shephard [4]) ein auf der Insel Rodondo, Westindien, in dichten Massen vorkommendes wasserhaltiges Phosphat von Thonerde und Eisenoxyd mit 24 p. C. Wassergehalt.

---

[1]) Jahrb. Min. 1873, 660. [2]) Ramon de Luna, Compt. Rend. LXI, 47. [3]) Daubrée, Rapport 215. [4]) Shephard, Sill. Amer. J. [2] XLVII, 428 u. L. 96.

E r r a t a.

S. 49, Col. 4 lies: Der Berechnung nach zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz erforderlichen Sauerstoff	statt:	Der Berechnung nach zur vollständigen Oxydation erforderlichen Sauerstoff
S. 54, Z. 24, 27, 30 v. O. lies: 2940 Thln.	statt:	2·940.

S. 57, Z. 21 ff. v. O. lies:

Zuträglich { 1) Quellwasser, 2) Tiefbrunnenwasser } vortrefflichen Geschmacks.

3) Bergland Tagewasser, Verdächtig { 4) Regenwasser, 5) Tagewasser von cultivirtem Land } ziemlich guten Geschmacks.

S. 61, Col. 8 sind die Decimalpunkte wegzulassen.

	lies:	statt:
S. 61, Z. 2 v. O.	klar und guten Geschmacks	klar und trinkbar.
S. 62, Z. 19 v. U.	Seewassertröpfchen	Seewasserbläschen.
S. 62, Z. 13 v. U.	Tröpfchen	Bläschen.
S. 63, Z. 24 v. U.	Stretford Road bei Manchester	Stretford Road.
S. 63, Z. 13 v. U.	3077 Gallonen	3·077 Gallonen.
S. 70, Z. 7 v. U.	in einem ziemlich constanten	in einem constanten
S. 72, Z. 4 v. U.	Land	Sand.
S. 360, Z. 2 v. O.	— circa 750 bis 800 Kg Rohsalz von 16 p. C. Chlorkaliumgehalt auf 100 Kg Handelswaare von 80 p. C. Chlorkaliumgehalt —	— circa 375 bis 400 Kg 75 bis 80 p. C. Rohsalz von 16 Kg Chlorkaliumgehalt auf 100 Kg Handelswaare von 80 p. C. Chlorkaliumgehalt —
S. 362, Z. 17 v. O.	37·25 Kg KCl	32·25 Kg KCl.
S. 364, Z. 1 v. U.	Wüstenhagen & Co.; Vereinigte chem. Fabriken zu Leopoldshall	Wüstenhagen & Co.: Vereinigte chem. Fabriken zu Leopoldshall.
S. 369, Z. 24 v. O.	Stassfurt, Schalke, Cöln und Barmen	Stassfurt (Schalke) Cöln und Barmen.
S. 639—645 in den Columnenüberschriften	Aluminium und Aluminiumverbindungen.	Mittheilungen über Kryolith und die darauf gegründete Industrie.